

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PROTAS

PREMIÈRE THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDES D'URANIUM
HYDRATÉS.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 avril 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON.	<i>Président.</i>
J. WYART.....	} <i>Examineurs.</i>
R. HOCART....	

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}
120, BOUL. S^t-GERMAIN, PARIS, 6^e

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PROTAS

PREMIÈRE THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYDES D'URANIUM
HYDRATÉS.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 avril 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON. *Président.*
J. WYART..... }
R. HOCART.... } *Examineurs.*

LIBRAIRIE MASSON ET C^{te}
120, BOUL. S^t-GERMAIN, PARIS, 6^e



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FORTET..... T	Calcul des probabilités.
FOCH..... T	Mécanique physique et expérimentale.	SCHWARTZ..... T	Calcul différentiel et Intégral
DE BROGLIE..... T	Théories physiques.	CHOUARD..... T	Physiologie végétale.
PRENANT..... T	Anatomie et Histologie comparées.	MALAVARD..... T	Aviation.
PÉRÈS..... T	Mécanique des fluides et applications.	BRELOT..... T	Calcul différentiel.
M. CURIE..... T	Physique (S.P.C.N.).	NORMAND..... T	Chimie organ.
BARRABÉ..... T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BÉNARD..... T	Chimie (P. C. B.).
J. BOURCART..... T	Géographie physique et Géologie dynamique.	BUVAT..... T	Botanique (E. N. S.).
PLANTEFOL..... T	Botanique.	DUGUE..... T	Statistiques mathématiques.
GRASSÉ..... T	Évolution des êtres organisés.	GÉLOSO..... T	Chimie (S. P. C. N.).
PRÉVOST..... T	Chimie organique.	SOULAIRAC..... T	Psychophysiologie.
BOULIGAND..... T	Application de l'analyse à la Géométrie.	ULRICH..... T	Physiologie végétale.
CHAUDRON..... T	Chimie appliquée.	MARÉCHAL..... T	Optique théorique et appliquée.
WYART..... T	Minéralogie.	KIRRMANN..... T	Théories chimiques.
TEISSIER..... T	Zoologie.	CHADEFAUD..... T	Botanique.
MANGENOT..... T	Biologie végétale.	DESTRIAU..... T	Physique (M.P.C.).
P. AUGER..... T	Physique quantique et relativité.	M ^{lle} LE BRETON..... T	Physiologie générale.
MONNIER..... T	Physiologie générale	SALEM..... T	Mathém. générales.
PIVETEAU..... T	Paléontologie.	LELONG..... T	Mathém. générales.
ROCARD..... T	Physique (E. N. S.).	DEVILLERS..... T	Anatomie et Histologie comparées
H. CARTAN..... T	Mathématiques (E.N.S.)	EHRSMANN..... T	Topologie algébrique.
LAFFITTE..... T	Chimie générale.	FRANÇON..... T	Physique. (S.P.C.N.).
FAVARD..... T	Géométrie supérieure	GLANGEAUD..... T	Géographie physique et Géologie dynamique.
COULOMB..... T	Physique du Globe.	GODEMENT..... T	Mathématiques (M.P.C.).
M ^{lle} COUSIN..... T	Biol. anim. (S.P.C.N.).	PISOT..... T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN..... T	Chimie minérale.	E. ROCH..... T	Géologie.
P. DRACH..... T	Zoologie.	SCHATZMANN..... T	Astrophysique.
KASTLER..... T	Physique. (E.N.S.).	TERMIER..... T	Paléontologie stratigraphique.
EPIRUSSI..... T	Génétique.	ZAMANSKY..... T	Mathématiques générales.
WURMSER..... T	Biologie physico-chimique.	LENNUIER..... T	Physique (M.G.P.).
RIVIÈRE..... T	Géologie (S.P.C.N.).	RIZET..... T	Génétique.
GAUTHIER..... T	Biologie vég. (P.C.B.).	ROUTHIER..... T	Réologie Appliquée.
LUCAS..... T	Recherches physiques.	M ^{me} TONNELAT..... T	Théories physiques.
A. THOMAS..... T	Biologie cellulaire.	DIXMIER..... T	Mathématiques (M.P.C.).
ARNULF..... T	Optique appliquée.	SOUGHAY..... T	Chimie générale.
Max MORAND..... T	Enseignement de Physique.	AIGRAIN..... T	Electrotechnique.
SOLEILLET..... T	Physique.	BRUSSET..... T	Chimie minérale.
FORTIER..... T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. LÉVY..... T	Physique théorique.
DANJON..... T	Astronomie.	M ^{me} CHAIX..... T	Chimie biologique.
LAPORTE..... T	Phys. Gén. et Radioact.	M ^{me} HUREL-PY..... T	Biol. végétale (P.C.B.).
JANET..... T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PIAUX..... T	Chimie (P.C.B.).
PETIT..... T	Biologie maritime.	BRUN..... T	Mécanique expérimentale des fluides.
QUENEY..... T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LEDERER..... T	Chimie des substances organiques naturelles.
GALLIEN..... T	Embryologie.	M ^{me} DUBREIL..... T	Mathématiques.
EICHHORN..... T	Biol. vég. (S.P.C.N.).	M ^{me} LE LONG..... T	Mathématiques (E.N.S.).
de CUGNAC..... T	Biol. vég. (S.P.C.N.).	BELLAIR..... T	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS..... T	Chimie physique.	COTTE..... T	Physique (M.P.C.).
THELLIER..... T	Physique du Globe.	DUBOIS J. E..... T	Chimie (S.P.C.N.).
L'HÉRITIER..... T	Génétique.	LAMOTTE..... T	Zoologie. (E. N. S.).
GRIVET..... T	Radio-électricité.	LE ROLLAND..... T	Méc. des fluides
PONCIN..... T	Mécanique Générale	A. MICHEL..... T	Chimie (S.P.C.N.).
DUBREIL..... T	Arithmétique et théorie des nombres.	OLMER..... T	Energetique générale.
QUELET..... T	Chimie organique.	ROUAULT..... T	Physique. Générale
GAGNIARD..... T	Géophysique appliquée.	GAUTHIER..... T	Mécanique appliquée.
CHAMPETIER..... T	Chimie macromoléculaire.	BARCHWITZ..... T	Chimie physique.
CUVILLIER..... T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BROSSEL..... T	Physique atomique.
JUNG..... T	Pétrographie.	BUSER..... T	Biol. animale (P.C.B.).
TRILLAT..... T	Microscopie et diffr. électronique.	CAMUS..... T	Biol. Végétale (P.C.B.).
WIEMANN..... T	Chimie organique et structurale.	CASTAING..... T	Physique générale.
JACQUINOT..... T	Spectroscopie et physique céleste.	CURIEN..... T	Minéral. et Cristallog.
VASSY..... T	Phys. de l'atmosphère.	MOYSE..... T	Physiologie végétale.
DESTOUCHES..... T	Théories physiques.	NOÏROT..... T	Evol. des Etres organ.
M. PRUVOST..... T	Géologie.	PANNETIER..... T	Chimie (S.P.C.N.).
AMIEL..... T	Chimie génér. (P.C.B.).	POSSOMPES..... T	Biol. animale (P.C.B.).
HOGART..... T	Minéralogie.	PULMANN..... T	Chimie théorique.
J.-P. MATHIEU..... T	Physique (P. C. B.).	TEILLAC..... T	Physique nucléaire et radioactivité.
COUTEAUX..... T	Biol. animale (P.C.B.).	TONNELAT..... T	Biol. physico-chimique.
MAY..... T	Biol. animale (P.C.B.).	VILLE..... T	Econometrie.
CHROQUET..... T	Calcul diff. et intégral.	WILEMART..... T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN..... T	Biologie (P.C.B.).	DODÉ..... T	Chimie
GUINIEIG..... T	Physique des solides	FREYMANN..... T	Physique (S.P.C.N.).
JOST..... T	Physiologie comparée.	GUINCHET..... T	Biol. Vég. (Orsay).
		ROLLET..... T	Chimie (P.C.B.).
		M ^{lle} JOSIEN..... T	Chimie (P.C.B.).
		CHEVALLEY..... T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes
		ARNOULT..... T	Physique (Orsay).
		CHAPELLE..... T	Physique (Orsay).
		DELANGE..... T	Mathématiques (Orsay).
		DENY..... T	Mathématiques (Orsay).
		P. GERMAIN..... T	Méc. théor. des fluides.
		G. LUCAS..... T	Géologie.

Secrétaire Général..... CH. MONIER

Contribution à l'étude des oxydes d'uranium hydratés

PAR J. PROTAS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Des oxydes d'uranium hydratés peuvent être précipités par réaction en solution aqueuse de sels d'uranyle et de sels de calcium, strontium, baryum, plomb et bismuth à des températures variables généralement comprises entre 100 et 180° C.

L'auteur obtient de cette manière la schoepite $U_4O_9(OH)_6 \cdot 5 H_2O$, la becquerelite $CaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8 H_2O$, la billiéte $BaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8 H_2O$, la curite $3 PbO \cdot 8 UO_3 \cdot 5 H_2O$, la fourmariérite $PbO \cdot 4 UO_3 \cdot 5 H_2O$, la vandendriesschéite $PbO \cdot 7 UO_3 \cdot 12 H_2O$ et l'uranosphérite $UO_4Bi(OH)$, ainsi que divers autres composés qui n'ont pas été rencontrés à l'état naturel.

Les caractères physiques (densité, propriétés optiques, propriétés cristallographiques) et chimiques ainsi que les principaux gisements sont donnés ou complétés pour chaque espèce.

L'étude d'échantillons typiques provenant de différents gisements permet la description de deux espèces minérales nouvelles : un oxyde complexe d'uranium, de calcium et de strontium hydraté provenant du gisement français de Margnac II et un oxyde double d'uranium et de plomb hydraté, la wölsendorfite $(Pb, Ca) U_2O_7 \cdot 2 H_2O$ provenant du gîte de Wölsendorf (Bavière) et confondue jusque-là avec la fourmariérite.

L'auteur donne enfin, en relation avec les expériences de synthèse, quelques précisions sur la genèse et la filiation des divers minéraux étudiés.

INTRODUCTION

Valences de l'uranium.

Classification des minéraux uranifères.

De par sa place dans le groupe VI-a, sous le chrome, le molybdène et le tungstène, l'uranium possède plusieurs valences, dont les plus importantes sont la valence 4 et la valence 6.

Ces propriétés se retrouvent dans les minéraux naturels que nous pouvons classer en deux catégories :

1. Les minéraux primaires, ou hypogènes, englobant l'uraninite et la pechblende, qui représentent deux faciès d'un même minéral hypothétique, de composition UO_2 , cubique, possédant la structure de la fluorine.

Ces espèces qui constituent le principal minerai d'uranium, possèdent une composition variable comprise entre UO_2 et U_3O_8 .

2. Les minéraux secondaires, ou supergènes, qui dérivent des précédents par oxydation de

U^{4+} en U^{6+} , sous l'action des eaux de circulation. C'est dans cette catégorie que se trouvent réunis les oxydes d'uranium hydratés.

Oxydes d'uranium hydratés.

Parmi les minéraux uranifères, les oxydes d'uranium hydratés, où l'uranium possède la valence 6, apparaissent comme des raretés. C'est bien souvent cette particularité, jointe à la similitude des propriétés fondamentales, qui a fait de ces minéraux des espèces mal définies.

Ils représentent un stade transitoire entre la pechblende primaire et les minéraux ultimes de l'altération d'un gisement uranifère. Le groupe des oxydes d'uranium hydratés, comportant un grand nombre d'espèces, forme une unité minéralogique indiscutable, mais ces minéraux sont peu importants du point de vue minier.

L'existence de ces minéraux est liée au comportement chimique de l'ion uranyle, qui donne soit des sels d'uranyle, soit des uranates.

Excepté l'uranosphérite, qui a été décrite en 1873, l'étude des oxydes d'uranium hydratés n'a vraiment commencé que vers 1920, après la découverte de l'important gisement uranifère du Katanga, qui a fourni la plupart des espèces connues. Par la suite, d'autres gisements (Wölsendorf, Bavière; Grand Lac de l'Ours, Canada) et plus récemment en France (Les Brosses, Saône-et-Loire; Les Bois Noirs, Loire; Marnac, Haute-Vienne) ont permis de retrouver ces minéraux ou d'en signaler de nouveaux.

Parmi les minéraux qui ont attiré notre attention figurent :

la schoepite. $U_4O_9(OH)_6 \cdot 5 H_2O$
 la becquerelite. $Ca U_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8 H_2O$
 le minéral de Marnac II, Haute-Vienne.
 U, Ca, Sr, H_2O
 la billiéte. $Ba U_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8 H_2O$
 la wölsendorfite. $(Pb, Ca) U_2O_7 \cdot 2 H_2O$
 la masuyite. U, Pb, H_2O
 la curite. $3 PbO \cdot 8 UO_3 \cdot 5 H_2O$
 la fourmariérite. $PbO \cdot 4 UO_3 \cdot 5 H_2O$
 la vandendriesschéite. $PbO \cdot 7 UO_3 \cdot 12 H_2O$
 la richéite. U, Pb, H_2O
 l'uranosphérite. $UO_4Bi(OH)$

La plupart des minéraux que nous citons ci-dessus avaient des compositions chimiques mal définies. C'était le cas de : la becquerelite, la masuyite, la vandendriesschéite et l'uranosphérite.

Nous avons tenté, pour cette raison, de les obtenir par voie artificielle, en étudiant successivement les réactions de l'ion uranyle en phase aqueuse, pure, en présence de calcium, de strontium, de baryum, de plomb et de bismuth. En faisant varier la concentration relative U/M d'un cation M donné, nous avons déterminé les limites de stabilité de différents oxydes doubles d'uranium hydratés. Enfin, l'étude minéralogique et cristallographique des différents minéraux étudiés a été reprise et complétée.

MÉTHODES D'ÉTUDE

A. — ÉTUDE MINÉRALOGIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE.

1) Propriétés cristallographiques.

Les minéraux naturels et les produits artificiels ont été identifiés à l'aide de leurs diagrammes de poudre par comparaison avec des

diagrammes de référence établis sur des minéraux bien définis. Nous avons déterminé les paramètres cristallins sur des clichés de cristal tournant et les groupes de symétrie à l'aide d'une chambre de Weissenberg. Les cristaux, en notre possession, atteignaient souvent des dimensions maxima de 0,1 mm.

2) Propriétés physiques.

La densité a été mesurée, avec précision, par la méthode hydrostatique, sur une microbalance au 1/100 de mg. Les propriétés optiques ont été déterminées au microscope polarisant.

3) Propriétés chimiques.

Analyse qualitative : Nous avons utilisé des méthodes microchimiques (Guillemin, 1953) et quelquefois spectrographiques.

Déshydratation : La perte en eau a été suivie sur la thermobalance de Chevenard et les résultats ont été complétés par l'analyse thermique différentielle. Nous avons fréquemment rencontré des difficultés d'interprétation, dues aux caractères mêmes des composés étudiés.

Analyse quantitative : Étant donnée la rareté du matériel, nous avons dû employer des méthodes gravimétriques, semi-microchimiques. Nous avons effectué toutes les pesées sur une microbalance de sensibilité : 0,01 mg.

Méthodes de dosage employées : Nous avons effectué le dosage de l'eau par perte au four à l'aide de microcreusets fermés.

Dans tous les cas, nous avons précipité l'uranium en $(NH_4)_2U_2O_7$ par le gaz ammoniac débarrassé de CO_2 , et pesé en U_3O_8 après calcination à 900°.

Pour le calcium, nous avons employé deux méthodes : — précipitation en oxalate suivie d'une pesée en $CaCO_3$ après décomposition à 550° — ou bien précipitation du sulfate en milieu alcoolique, puis pesée en SO_4Ca , d'après les données analytiques de Duval.

Le strontium a été déterminé en SO_4Sr , après précipitation du sulfate en milieu alcoolique.

Enfin, nous avons dosé le baryum et le plomb en sulfates, et le bismuth en Bi_2O_3 , après précipitation par le carbonate d'ammonium.

B. — SYNTHÈSES.

ÉTUDE DE LA FORMATION
DES OXYDES D'URANIUM HYDRATÉS.

Nous avons opéré de diverses manières, à des températures variant de 20 à 190° :

1 — par décomposition de produits chimiques en solution, à des concentrations voisines de 2 milli-molécules pour 100 cm³ d'eau.

Les mélanges d'acétate d'uranyle et d'acétates de calcium, strontium, baryum et plomb, utilisés principalement, donnent des précipités en des temps relativement courts, excédant rarement 2 heures. Cette méthode permet de multiplier le nombre des expériences. En faisant varier les rapports U/Ca, U/Sr, etc..., nous avons obtenu des séries de composés, dont beaucoup se révèlent identiques aux minéraux naturels.

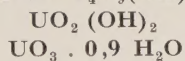
2 — par action de sels chimiques, sur des produits déjà obtenus artificiellement.

Nous avons pu, de cette manière, opérer des substitutions de cations.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES.

- E. N. S. M. P. : École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
L. M. S. P. : Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.
M. C. B. : Musée royal du Congo belge, Tervuren, Belgique.

CHAPITRE I

PRÉCIPITATION D'OXYDES D'URANIUM
HYDRATÉS EN MILIEU AQUEUX PUR
SCHOEPITE. $U_4O_9(OH)_6 \cdot 5 H_2O$ 

Dès le début de notre travail sur les oxydes d'uranium hydratés, notre attention fut attirée par l'existence dans la nomenclature de plusieurs minéraux de composition $m UO_3 \cdot n H_2O$: la schoepite $4 UO_3 \cdot 9 H_2O$, la becquerelite $7 UO_3 \cdot 11 H_2O$, l'épi-ianthinite $UO_3 \cdot 2 H_2O$, la masuyite $UO_3 \cdot 2 H_2O$ et le minéral de Margnac II décrit par Branche et Chervet (1956), $UO_3 \cdot 2 H_2O$. Toutes ces espèces possèdent des diagrammes de poudres spécifiques, ainsi que des paramètres cristallographiques caractéristiques.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier le système $UO_3 - H_2O$ dans un domaine de tem-

pérature compatible avec les conditions de précipitation des minéraux naturels.

Les études sur le système $UO_3 - H_2O$ sont clairement résumées dans « The chemistry of Uranium » (1951). On constate cependant qu'aucune liaison n'a été faite avec les espèces minérales existantes.

Nous avons opéré de deux manières différentes :

1) par hydratation à froid de UO_3 préparé à partir du nitrate d'uranyle $(NO_3)_2(UO_2) \cdot 6 H_2O$, de l'hydrate peruranique $UO_4 \cdot 2 H_2O$ et de l'urate d'ammonium $(NH_4)_2 U_2O_7$;

2) par hydrolyse à des températures variables, de solutions de sels d'uranyle.

1) HYDRATATION DE UO_3 .

a) Préparations.

Nous avons préparé l'oxyde UO_3 par pyrolyse de différents produits, d'après les données fournies par les courbes thermopondérales.

Nitrate d'uranyle : la courbe thermopondérale montre le palier correspondant à UO_3 vers 490°. Pratiquement, un chauffage prolongé à 400° permet d'obtenir le même résultat (fig. 1). Par

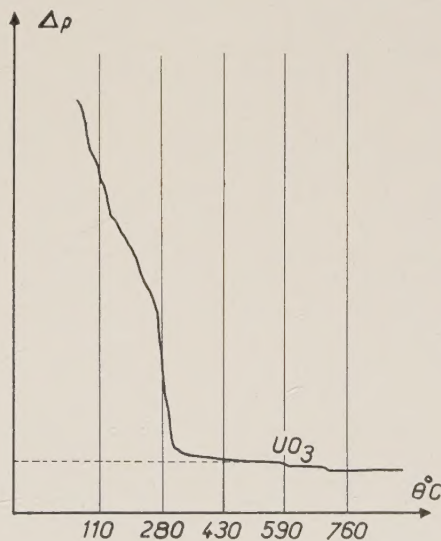


FIG. 1. — Courbe thermopondérale de $(NO_3)_2 UO_2 \cdot 6 H_2O$.

cette méthode, il reste toujours un peu d'azote résiduel qu'il est impossible d'éliminer, comme l'ont constaté plusieurs auteurs.

Hydrate peruranique : le palier de UO_3 est atteint à 500° , mais le chauffage statique vers 400° est suffisant (fig. 2).

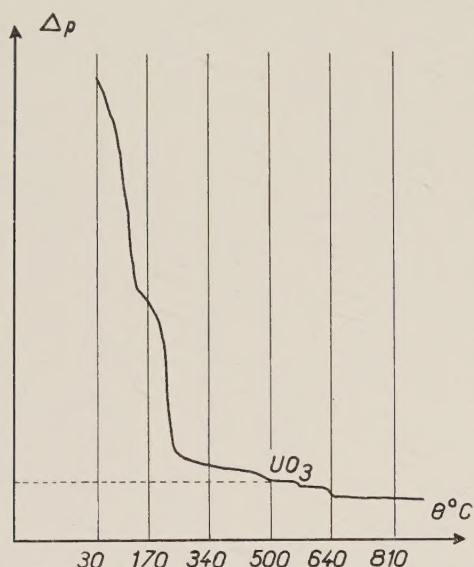


FIG. 2. — Courbe thermopondérale de $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Uranate d'ammonium : UO_3 est obtenu, d'après Duval (1953) entre 480° et 610° . On obtient pratiquement un bon résultat en chauffant $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7$ vers 400° .

b) Hydratation.

Les trois oxydes d'uranium obtenus ci-dessus sont mis en contact avec l'eau. Ils conduisent en quelques semaines à un même produit de composition $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dont le diagramme de poudre est identique à celui fourni par la schoepite.

ÉTUDE DE LA SCHOEPITE.

Ce minéral, décrit par Walker en 1923, a donné lieu à de nombreux travaux : Ungemach 1929, Schoep 1930, Palache 1934, Billiet et de Jong 1935, Bignand 1955.

Propriétés physiques.

Nous avons repris l'étude cristallographique de la schoepite sur un échantillon provenant de Shinkolowé (Katanga) (n° 4413, MCB). Les

paramètres de la maille, orthorhombique, sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 14,23 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 16,72 \pm 0,05 \\ c &= 14,62 \pm 0,05 \quad V = 3478 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Ils confirment, bien que les valeurs soient légèrement inférieures, les mesures effectuées antérieurement par Billiet et de Jong (1935).

L'étude des clichés de Weissenberg, effectués sur les strates hko , okl , hol , hkl , a permis de définir la présence des taches pour les conditions suivantes :

$$\begin{array}{ll} h00 & (h = 2n) \\ oko & (k = 2n) \\ ool & (l = 2n) \\ hko & h = 2n \end{array} \quad \begin{array}{ll} okl & k = 2n \\ hol & l = 2n \\ khl & \text{pas de condition} \end{array}$$

Le groupe spatial est donc : Pbc_a.

Rappelons brièvement le faciès de ce minéral.

La schoepite se présente en cristaux aplatis suivant (001), clivage parfait suivant (001). La couleur, qui peut varier d'un échantillon à l'autre, est jaune soufre, jaune citron ou jaune-vert. Densité mesurée : $d_{\text{mes.}} = 5,00 \pm 0,05$.

Les constantes optiques sont : biaxe négatif, avec 2 V voisin de 89° . Pléochroïsme.

I. Schoepite, Shinkolobwé, Katanga (1).

II. Schoepite, Shinkolobwé, Katanga, n° 4413, MCB.

	I	II
n_p	$1,690$ incolore (c)	$1,708$
n_m	$1,714$ jaune (b)	$1,720$
n_g	$1,735$ jaune (a)	$1,739$

Les indices peuvent d'ailleurs varier suivant l'état d'hydratation. C'est le cas de la paraschoepite, variété de schoepite, dont seules les propriétés optiques sont différentes. Il s'agit en réalité, d'après J. F. Vaes, de spécimens de schoepite partiellement déshydratés par leur exposition aux rayons solaires.

Étude de la déshydratation.

La perte en eau a été suivie sur une courbe thermopondérale. La perte totale a été estimée sur la schoepite naturelle, chauffée à 900°C et

(1) Dana's system of mineralogy, 1955, 6^e édition, p. 628.

dosée par différence après pesée de U_3O_8 . On trouve :

H_2O	11,35
UO_3	88,65
	100,00

Ce qui conduit à la formule : $UO_3 \cdot 2 H_2O$. On a alors $Z = 32$. L'étude de la courbe thermopondérale (fig. 3) montre que le départ de l'eau s'effectue en deux fractions.

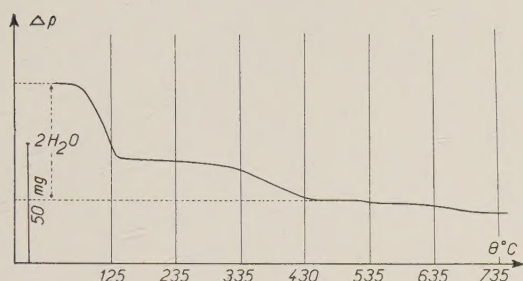


FIG. 3. — Courbe thermopondérale de la schoepite naturelle.
Prise : 413 mg. Vitesse de chauffe : 100°/h.

Une partie de l'eau que nous considérerons d'« hydratation » s'élimine dès 60° jusqu'à 135°. Quant à l'eau de constitution, son départ se poursuit de 135° à 450°, où nous obtenons UO_3 jusqu'à 510°.

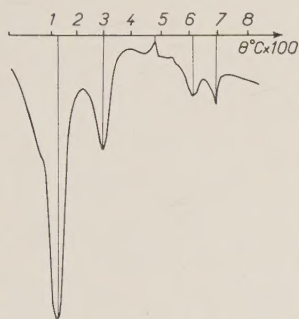


FIG. 4. — Courbe d'A. T. D. de la schoepite artificielle.

L'essai de mesure quantitative effectuée sur la courbe donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} (H_2O)_{\text{hydratation}} &= 1,25 \\ (H_2O)_{\text{constitution}} &= 0,75 \end{aligned}$$

Ce qui conduit à écrire la formule de la schoepite :



L'étude de la schoepite artificielle montre que le produit contient généralement plus d'eau que la schoepite naturelle. On trouve par exemple, pour l'un des composés, $H_2O = 12,08 \%$ au lieu de 11,19 %.

Il suffit de laisser la poudre sous vide pendant 1 heure pour retrouver la composition $UO_3 \cdot 2 H_2O$. Il s'agit donc simplement d'eau adsorbée par la poudre très fine.

La courbe thermopondérale effectuée sur le composé artificiel conduit à des phénomènes identiques à ceux observés sur la schoepite naturelle.

Stabilité.

La schoepite est très soluble dans les acides, même dilués et instable en présence de cations étrangers : en présence de plomb, elle se transforme en curite, en diuranate de plomb ; en présence de cuivre, elle donne la vandenbrandéite (Bignand, 1955). Dans une solution riche en CO_2 , la schoepite conduit rapidement à un précipité de rutherfordite $UO_2 CO_3$.

Gisements. Associations.

La schoepite a été reconnue dans de nombreux gisements :

- Wölsendorf, Bavière ;
- Shinkolobwé, Katanga : c'est un minéral assez fréquent. En cristaux pouvant atteindre 4 mm, elle est exclusivement associée aux oxydes d'uranium hydratés, essentiellement becquerelite, fourmariérite, vandendriesschéite, ianthinite ;
- Grand Lac de l'Ours, Canada : on la trouve associée avec la wölsendorfite, sur la pechblende ;
- Mine de Margnac, point II, Haute-Vienne : on la rencontre à proximité de la pechblende, dans la gummite, soit en cristaux lamellaires, soit en pseudomorphose de ianthinite $UO_2 \cdot 5 UO_3 \cdot 10-11 H_2O$;
- Les Brosses, par Grury, Saône-et-Loire, elle se présente uniquement en pseudomorphose de ianthinite, au contact de la pechblende.

TABLEAU I.

Diagrammes de poudres. d en Å.Rayonnement : $Cu K\alpha$.

- I. Schoepite, Shinkolobwé, Katanga, n° 4413, M. C. B.
 II. Schoepite de synthèse.

I		II	
7,34	FF	7,37	FF
3,65	m	3,69	mf
3,57	mF	3,59	mF
3,47	m	3,52	mf
3,22	F	3,24	F
3,13	m	3,17	m
2,56	m	2,57	m
2,44	mf	—	—
2,09	f	2,10	f
2,06	f	2,05	mf
2,01	mF	2,02	mf
1,984	mf	1,969	mf
1,829	f	—	—
1,801	f	1,792	f
1,753	f	1,751	f

2) HYDROLYSE DE SELS D'URANYLE

A. HYDROLYSE DE L'ACÉTATE D'URANYLE A 180° .

Parmi les sels utilisés, seul l'acétate d'uranyle nous a permis d'obtenir des résultats positifs. Avec une solution à 2 % d'acétate d'uranyle, maintenue à 180° pendant 24 heures en tube scellé, on obtient un mélange de deux phases cristallines :

- a) des cristaux de couleur jaune-vert, pouvant atteindre 1 mm ;
 b) des microcristaux jaunes.

a) Étude des cristaux jaune-vert, $UO_2(OH)_2$.

Ses propriétés cristallographiques sont les suivantes : système orthorhombique.

$$\begin{aligned} a &= 6,21 \pm 0,02 \text{ Å} \\ b &= 5,63 \pm 0,02 \\ c &= 9,88 \pm 0,02 \quad V = 345 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

Des clichés de Weissenberg effectués suivant les trois directions cristallographiques donnent les conditions de présence suivantes :

$$\begin{aligned} h00 \quad (h = 2n) \quad hko \quad h = 2n \\ oko \quad (k = 2n) \quad okl \quad k = 2n \\ ool \quad (l = 2n) \quad hol \quad l = 2n \\ hkl \quad \text{pas de condition} \end{aligned}$$

Le seul groupe possible est donc : Pbca.

Les cristaux, de contour pseudo-hexagonal, sont très aplatis suivant (001), avec un clivage parfait micacé suivant cette direction.

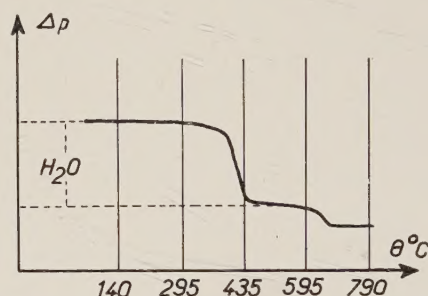
$$d_{mes} = 5,80 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3.$$

Les propriétés optiques sont les suivantes : biaxe positif. $2V = 22 \pm 3^\circ$.

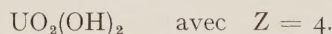
Les indices mesurés dans le plan de clivage sont :

$$\begin{aligned} n_m &= 1,738 \quad (a) \\ n_p &= 1,736 \quad (b) \\ n_g \quad (c) &\text{ n'a pu être mesuré.} \end{aligned}$$

L'étude de la déshydratation (fig. 5) montre que ce composé perd 5,9 % d'eau de constitu-

FIG. 5. — Courbe thermopondérale de $UO_2(OH)_2$.

tion entre 295 et $500^\circ C$, ce qui conduit à la formule :



Cette phase était signalée par Katz et Rabino-witch (1951) sous la dénomination « $UO_3 \cdot H_2O \alpha$ ». Plus tard, J. K. Dawson et coll. (1955) ont pu préparer ce corps (phase II) par hydratation de UO_3 , entre 200 et $280^\circ C$.

b) Étude des cristaux jaunes.

Ils appartiennent au système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 4,30 \pm 0,02 \text{ Å} \\ b &= 6,96 \pm 0,02 \\ c &= 10,24 \pm 0,02 \quad V = 306 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

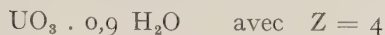
Les cristaux, de petite taille, quelques centièmes de millimètres, à contour pseudo-hexagonal, sont aplatis suivant (001). $d_{mes} = 6,65 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$. Biaxe positif avec $2V$ grand.

L'étude de la déshydratation a été effectuée sur des cristaux obtenus à 200° en tube scellé,

à partir de $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, qui donnent un diagramme de poudre identique aux cristaux jaunes obtenus à 180° . Cette méthode de préparation permet d'obtenir une phase pure.

H_2O	5,36
UO_3	94,64
	100,00

Ce qui conduit à la composition chimique :



L'eau s'élimine entre 230 et 570° , où le palier de UO_3 est atteint (fig. 6).

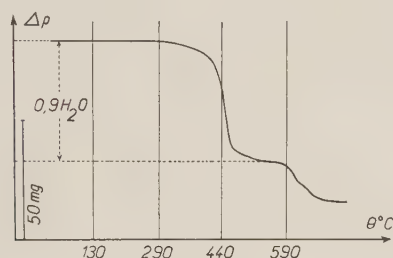


Fig. 6. — Courbe thermopondérale de $\text{UO}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$.

Il semble donc que cette phase soit un peu moins hydratée que la précédente. Ce fait, déjà noté par Katz et Rabinowitch, dans « The Chemistry of Uranium » (1951), fut signalé aussi par J. K. Dawson et coll. (1955) qui attribuèrent à ce produit (phase I) la composition $\text{UO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. Rappelons qu'ils l'obtenaient par hydratation de UO_3 à 120° .

B. HYDROLYSE DE L'ACÉTATE D'URANYLE A 120° .

On observe alors une prédominance de la phase *a*, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, sur la phase *b*, $\text{UO}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$.

C. HYDROLYSE DE L'ACÉTATE D'URANYLE A 240° .

Bien que cette température soit peu compatible avec la formation de minéraux secondaires d'uranium, nous avons pu obtenir un corps dont le diagramme de poudre est identique à celui de la soddyite, silicate d'uranyle hydraté naturel de formule $(\text{UO}_2)_5 \cdot (\text{SiO}_4)_2 (\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Il y a réaction de la solution avec la silice des parois du tube.

CONCLUSION.

L'exploration thermique de la stabilité de composés ayant pour formule $m \text{UO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, nous a montré que l'on pouvait obtenir les composés suivants : $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (*a*) et $\text{UO}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$ (*b*). Parmi ces produits, seul $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ possède un diagramme de Debye-Scherrer identique à celui d'un minéral naturel : la schoepite. Cette dernière est elle-même identique à la paraschoepite et à l'épi-anthinite.

En conséquence, la becquerelite $7 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, le minéral de Margnac II, $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, la masuyite $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ne doivent pas être rattachés aux minéraux de formule $m \text{UO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ et doivent contenir d'autres éléments métalliques que l'uranium.

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, nous avons pu vérifier que cette hypothèse est exacte.

Nous montrerons que la becquerelite est un oxyde d'uranium et de calcium hydraté, que le minéral de Margnac II contient du calcium et du strontium, enfin que la masuyite doit être classée avec les oxydes d'uranium et de plomb hydratés, comme elle l'avait été à l'origine.

CHAPITRE II

PRÉCIPITATION D'OXYDES DOUBLES D'URANIUM ET DE CALCIUM HYDRATÉS BECQUERELITE. $\text{CaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

La formation des minéraux secondaires tels que l'autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12 \text{H}_2\text{O}$ ou l'uranotile $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans la plupart des gisements uranifères, traduit la présence constante du calcium dans les eaux d'altération. Ce fait nous a conduit à étudier quel pouvait être le comportement de l'ion uranyle mis en présence d'ions calcium.

Cette étude nous a montré que la becquerelite, considérée jusque-là comme un oxyde d'uranium hydraté de formule $7 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ est en fait un oxyde d'uranium et de calcium hydraté.

Mode opératoire.

Nous avons utilisé des solutions aqueuses contenant 1,6 mM d'acétate d'uranyle et des proportions d'acétate de calcium telles que le rapport U/Ca varie de 1 à 15. Celles-ci sont chauffées.

fées, soit à 180° en tube scellé, soit à l'ébullition, avec réfrigérant ascendant, en des temps variant de 2 heures à 24 heures.

Quel que soit le rapport U/Ca compris entre 1 et 15 à 100°, entre 1 et 10 à 180°, on obtient *une seule phase pure* qui est un produit de formule brute $\text{CaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. Ce corps fournit un diagramme de Debye-Scherrer identique à celui de la becquerelite type du Katanga.

BECQUERELITE. $\text{CaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

En 1922, Schoep décrit la becquerelite, oxyde d'uranium hydraté de formule $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Il considère que le minéral étudié contient du plomb comme impureté. Un échantillon ne contenant pas de plomb, sert à redéfinir l'espèce, à laquelle Billiet et de Jong attribuent la formule $2 \text{UO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, calculée d'après les mesures de la maille élémentaire et de la densité. En 1948, Vaes décrit un oxyde d'uranium et de baryum hydraté : la billiétite. La même année Schoep et Stradiot considèrent que la billiétite est une variété de becquerelite avec un remplacement partiel de l'uranium par le baryum. Ils pensent de plus qu'il existe une plumbo-becquerelite, de formule $3[(\text{U}, \text{Pb})\text{O}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, la becquerelite vraie ayant pour formule $3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Brasseur, 1946). En 1949, Vaes considère qu'une confusion a pu se faire entre le plomb et le baryum dans l'analyse. Il propose de conserver le nom de becquerelite pour le minéral sans plomb, ni baryum. En 1953, J. W. Frondel et F. Cuttitta reprennent l'étude de ce minéral et redéfinissent l'espèce : la becquerelite est isostructurale de la billiétite, ce qui conduit ces auteurs à donner à la becquerelite la formule : $7 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. Ils n'arrivent cependant pas à s'expliquer quel peut être le rôle de l'eau dans la structure.

Ces contradictions dans les différents travaux exposés ci-dessus et les résultats obtenus par notre étude sur le système $(\text{UO}_2)^{2+}$, Ca^{2+} , H_2O nous ont conduit à nous intéresser à nouveau à ce minéral.

Nous avons alors repris l'examen de tous les spécimens de becquerelite que nous avons en notre possession. Par voie microchimique qualitative, nous avons pu vérifier que tous les échantillons examinés contiennent du calcium et de l'uranium : cinq spécimens de la Collection du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne ont été vérifiés.

Nous avons déterminé aussi la présence du calcium dans les échantillons nos 2690, 2692,

2694, 2695, 2696, 2701, 2745, 5355 de la Collection du Musée royal du Congo belge, Tervuren.

Une étude minéralogique complète sur le minéral du Katanga, nous a donné les résultats que nous exposons ci-dessous.

Propriétés physiques.

Le minéral appartient au système orthorhombique, avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 13,86 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 12,42 \pm 0,03 \\ c &= 14,96 \pm 0,03 \quad V = 2575 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

L'étude des clichés de Weissenberg donne les conditions de présence suivantes :

$$\begin{aligned} hko &\text{ avec } h = 2n \\ hoo &\text{ avec } h = 2n \end{aligned}$$

Dans ces conditions, le seul groupe spatial possible est : Pmma.

La becquerelite possède une couleur jaune à jaune ambré. Clivage parfait suivant (001), bon clivage suivant (010), allongé suivant [010]. La densité mesurée sur 80 mg du minéral est de $5,12 \pm 0,02$, alors que celle du produit synthétique est : $5,10 \pm 0,02$.

Biaxe négatif avec $2V = 32^\circ \pm 3^\circ$, extinction droite, allongement positif, pléochroïsme.

Les indices mesurés sur des cristaux de l'échantillon n° G (LMSP) sont les suivants :

$$\begin{aligned} n_p &\text{ incolore} & c &= 1,725 \\ n_m &\text{ jaune} & b &= 1,815 \\ n_g &\text{ jaune} & a &= 1,825 \end{aligned}$$

Étude chimique.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale montre que l'eau de constitution est totalement expulsée à 500°. Cette déshydratation s'effectue en deux parties :

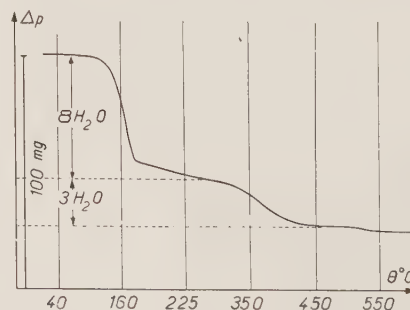


FIG. 7. — Courbe thermopondérale de la becquerelite artificielle. Prise : 748 mg. Vitesse de chauffe : 100°/h.

un premier départ se produit vers 160°, le second vers 360° (fig. 7 et 8).

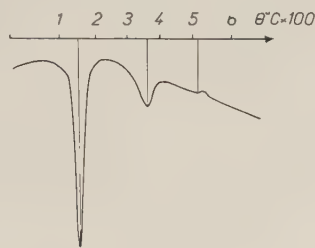


FIG. 8. — Courbe d'A. T. D. de la becquerelite artificielle.

b) Analyse quantitative.

- I. — Becquerelite, Shinkolobwé, échantillon n° G (LMSP), prise : 160 mg.
 II. — Produit de synthèse, prise : 190 mg.
 III. — Composition pour : CaO. 6 UO₃. 11 H₂O.

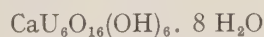
	I	II	III
H ₂ O. . .	10,16	10,39	10,04
CaO. . .	2,78	2,73	2,84
UO ₃ . . .	86,57	87,14	87,11
	99,51	100,26	100,00

La détermination de la composition chimique, à partir de la densité mesurée et des paramètres trouvés pour la maille, conduit à une formule brute très voisine de CaO. 6 UO₃. 11 H₂O, avec Z = 4. Dans ces conditions, la becquerelite peut être considérée comme isotype de la billiérite, BaO. 6 UO₃. 11 H₂O, qui est l'homologue à baryum.

L'interprétation de la courbe thermopondérale (fig. 7) montre que les 11 molécules d'eau s'éliminent de la manière suivante :



Si on suppose que le deuxième départ est dû aux hydroxyles, la formule de la becquerelite peut s'écrire :



Gisements. Associations.

Ainsi que la schoepite, la becquerelite est un minéral de la zone de proche oxydation de la pechblende. Découverte à Kasolo (Katanga), associée aux oxydes d'uranium hydratés, essentiellement schoepite, ianthinite, curite, elle a

été signalée en d'autres gisements : Wölsendorf (Bavière) avec la schoepite, Grand Lac de l'Ours (Canada). N'ayant pas retrouvé ce minéral dans les deux derniers gisements, il nous a été impossible de vérifier la présence du calcium.

L'étude de fragments de pechblende en voie d'altération, provenant de la partie supérieure de la mine de Margnac, point II (Haute-Vienne), nous a montré l'existence de la becquerelite, associée à l'uranotile. Nous avons rencontré ce minéral sous deux formes :

1) Prismes orthorhombiques de 1/10 de millimètre, allongés suivant [010], aplatis suivant (001) (échantillon CP, LMSP). C'est le même faciès que celui de la plupart des cristaux rencontrés au Katanga.

2) Cristaux trapus de 1/10 de millimètre, aplatis suivant (100). Ils sont limités par les faces (001) et (011) qui donnent au cristal, l'apparence d'un prisme hexagonal (échantillon CM, LMSP) (fig. 9).

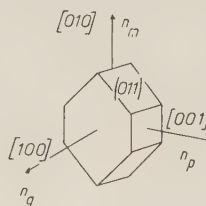


FIG. 9.

Faciès d'un cristal de becquerelite de Margnac II.

C'est la première fois que la becquerelite est signalée dans ce gisement.

Stabilité.

C'est avec la schoepite, le moins stable des oxydes d'uranium hydratés. La becquerelite est très soluble dans les acides mêmes faibles. Nous avons constaté qu'elle est entièrement dissoute dans une solution aqueuse chargée de CO₂, avec formation d'un uranyle carbonate de calcium soluble. L'évaporation de la solution conduit à nouveau à la becquerelite. Elle est instable en présence d'autres cations tels que Sr, Ba, Pb. En présence d'ions Sr, elle se transforme en un composé de formule 2 SrO. 7 UO₃. 10 H₂O et en présence d'ions Pb, en Pb U₂O₇. 2 H₂O.

Ce caractère peut se retrouver par l'examen minutieux d'échantillons naturels, surtout en ce qui concerne le plomb :

TABLEAU II.

Comparaison entre divers spécimens de becquerelite étudiés.

- (1) N° 104.454 (Katanga) (J. W. Frondel, F. Cuttitta). (4) Schoep et Stradiot, 1948.
 (2) Spécimen G (Katanga) (L. M. S. P.) (5) Spécimen CM (Margnac II) (L. M. S. P.).
 (3) Brasseur, 1949. (6) Produit synthétique.

BECQUERELITE (oxyde d'uranium hydraté)		BECQUERELITE (oxyde d'uranium et de calcium hydraté)		
Propriétés cristallographiques.				
(1)		(2)		
$a = 13,92 \text{ \AA}$		$13,86 \text{ \AA}$		
$b = 12,45$		$12,42$		
$c = 15,09$		$14,96$		
Groupe spatial : Pmma		Pmma		
d. mes. : 5,3		5,12		
d. calc. : 5,6		5,10		
Propriétés optiques.				
(1)		(2)	(5)	
n_p	1,730	1,725	—	
n_m	1,805	1,815	1,825	
n_y	1,820	1,825	1,835	
X	jaune pâle	incolore	incolore	
Y	jaune	jaune	jaune	
Z	jaune	jaune	jaune	
2V	30°	32° ± 3°	35° ± 3°	
Analyses chimiques.				
(1)		(2)	(5)	(6)
UO ₃ ...	89,53	86,57	fort	87,14
CaO ...	—	2,78	dosable	2,73
SiO ₂ ...	1,82	—	—	—
H ₂ O....	8,95	10,16	—	10,39

TABLEAU III.

Diagrammes de poudres. d en Å.

Rayonnement : Cu K α .

- I. Becquerelite, Shinkolobwé, Katanga, échantillon G (L. M. S. P.).
 II. Becquerelite de synthèse.

I		II		I		II	
7,54	FF	7,48	FF	—		3,10	f
6,59	mf	6,59	mf	2,97	mf	2,97	mf
6,22	mf	6,22	mf	2,86	mf	2,85	mf
6,05	mf	6,05	mf	—		2,67	f
5,81	mf	5,81	mf	2,58	m	2,58	m
—		4,78	ff	2,55	mf	2,54	mf
4,71	mf	4,71	mf	—		2,49	ff
—		4,40	f	—		2,45	f
—		4,05	f	2,40	mf	2,38	mf
—		3,92	f	2,31	m	2,31	m
—		3,84	f	—		2,25	f
3,74	m	3,73	m	2,22	f	2,21	f
—		3,61	f	—		2,12	f
3,55	F.FF	3,55	F.FF	2,07	mf	2,07	mf
3,47	m	3,46	m	2,04	mf	2,04	mf
3,40	m	3,39	m	2,02	f	2,02	f
3,21	F.FF	3,20	F.FF	2,00	m	2,00	m
3,15	mF	3,14	mF				

— ainsi un échantillon de becquerelite (n° 2225, Katanga, MCB) montre une parmorphose de ce minéral en wölsendorfite ($\text{Pb, Ca} \text{U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$);

— on constate aussi que la becquerelite est susceptible de retenir une faible proportion de plomb dans son réseau sans que ses propriétés cristallographiques en soient affectées (échantillon n° 5355, Katanga, MCB).

En conclusion, l'examen de nombreux échantillons de becquerelite (Shinkolobwé, Katanga; Margnac II, Haute-Vienne) nous a conduit à attribuer la composition chimique : $\text{CaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, à ce minéral. Le tableau II ci-après donne les propriétés de plusieurs becquerelites étudiées auparavant par différents auteurs et des spécimens que nous avons soumis à nos recherches. L'examen montre bien qu'il s'agit de la même espèce.

CHAPITRE III

PRÉCIPITATION

D'OXYDES DOUBLES D'URANIUM ET DE STRONTIUM HYDRATÉS

Parallèlement à l'étude des réactions de l'ion uranyle avec le calcium, nous avons essayé de former artificiellement des oxydes d'uranium et de strontium hydratés.

Mode opératoire.

Nous avons fait agir l'acétate de strontium sur l'acétate d'uranyle, en faisant varier dans la solution, le rapport U/Sr de 1 à 10. Une ébullition de 2 heures conduit aux composés suivants :

1. POUR $\text{U/Sr} = 1$

On obtient un produit artificiel de formule $2 \text{SrO} \cdot 7 \text{UO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. C'est une poudre jaune de densité $d = 5,47 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (solution $\text{U/Sr} = 1$).

Composition chimique.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale montre que l'eau de constitution s'élimine jusqu'à 590° . Aucune information concernant le mode de déshydrata-

tion n'a pu être tirée de cette courbe, qui semble cependant montrer deux départs d'eau (fig. 10).

b) Analyses chimiques.

I. Sur 166 mg. Solution $\text{U/Sr} = 1$

II. Sur 245 mg. Solution $\text{U/Sr} = 1$

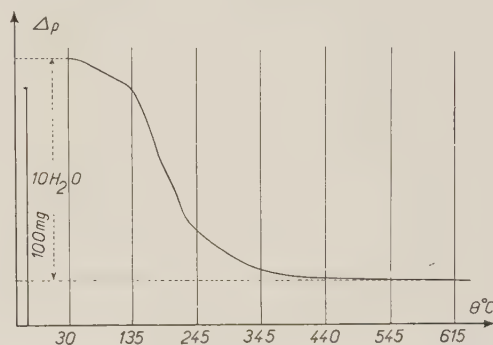


FIG. 10. — Courbe thermopondérale de $2 \text{SrO} \cdot 7 \text{UO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Prise : 1 170 mg. Vitesse de chauffe : $100^\circ/\text{h}$.

	I	II
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots$	7,75	7,72
$\text{SrO} \dots \dots$	8,07	8,80
$\text{UO}_3 \dots \dots$	83,10	83,00
	<u>98,92</u>	<u>99,52</u>

Ce qui conduit respectivement aux compositions chimiques :

I. $\text{SrO} \cdot 3,6 \text{UO}_3 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O}$
 II. $\text{SrO} \cdot 3,5 \text{UO}_3 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O}$

La formule chimique la plus probable est donc :



2. DE $\text{U/Sr} = 2$ A $\text{U/Sr} = 10$

Il précipite un oxyde d'uranium et de strontium hydraté $\text{SrO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, qui s'apparente à la becquerelite par sa formule chimique, mais dont le diagramme de Debye-Scherrer ne présente pas la similitude que l'on observe entre la becquerelite et la billiéte, dont nous étudions les propriétés dans le chapitre suivant.

Ce produit se présente en une poudre jaune de densité $5,21 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (solution $\text{U/Sr} = 5$).

Composition chimique.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale (fig. 11) effectuée sur le produit obtenu avec une solution $U/Sr = 2$ montre que celui-ci perd 8,9 % d'eau de constitution jusqu'à 450°.

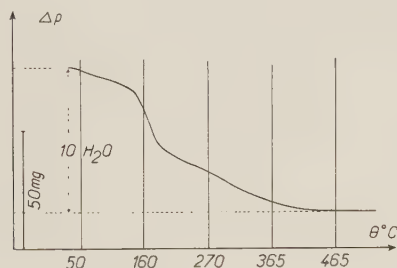


FIG. 11. — Courbe thermopondérale de $SrO \cdot 6 UO_3 \cdot 10 H_2O$.
Prise : 688 mg. Vitesse de chauffe : 100°/h.

b) Analyse chimique.

Effectuée sur 238 mg (solution $U/Sr = 3$).

H_2O	9,10
SrO	5,45
UO_3	84,70
	99,25

Ce qui conduit à la composition : $SrO \cdot 5,7 UO_3 \cdot 9,7 H_2O$, ou encore, $SrO \cdot 6 UO_3 \cdot 10 H_2O$.

L'examen attentif de la courbe thermopondérale permet de définir deux départs d'eau. La mesure du nombre de molécules d'eau, s'éliminant à basse température (hydratation) et à haute température (constitution), effectuée au point d'inflexion de la courbe, donne les résultats suivants :



Si on admet que ce corps présente des analogies avec la becquerelite, on peut écrire sa formule chimique :



Il faut cependant reconnaître que les phénomènes sont beaucoup moins bien marqués que

pour la becquerelite, surtout en ce qui concerne le départ de l'eau de haute température (fig. 12).

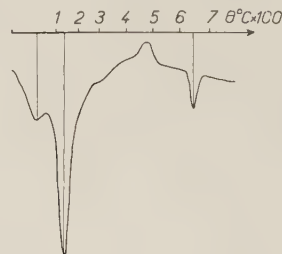


FIG. 12.
Courbe d'A. T. D. de $SrO \cdot 6 UO_3 \cdot 10 H_2O$.

MINÉRAUX

DU GROUPE DES OXYDES D'URANIUM HYDRATÉS CONTENANT DU STRONTIUM.

Jusqu'à présent, aucun oxyde d'uranium hydraté contenant du strontium n'avait été signalé dans la nomenclature des minéraux uranifères. L'examen de fragments de pechblende altérée, provenant de la mine de Margnac II, nous a conduit à étudier des cristaux, atteignant rarement 0,5 mm, de couleur rouge orange, constituant généralement des enduits géodiques ou remplissant des fissures de la gummite. Ce minéral, qui n'a été rencontré que très localement dans les parties supérieures de la mine, a été signalé par Branche et Chervet (1956), comme s'apparentant à la masuyite.

L'analyse qualitative microchimique a révélé comme éléments métalliques : l'uranium et le calcium. Une analyse spectrographique (1) a montré en plus, la présence de strontium en proportions dosables. Les anions $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(SiO_4)^{4-}$ sont absents. Il s'agit donc d'un oxyde d'uranium, de calcium et de strontium hydraté. C'est la première fois que nous rencontrons un tel minéral.

Propriétés physiques.

Les cristaux, de contour pseudo-hexagonal, observés sous le microscope polarisant, montrent la présence d'une macule par accollement, qu'il a fallu éliminer mécaniquement, avant l'étude aux rayons X. Nous avons alors travaillé avec des cristaux n'excédant pas quelques centièmes de millimètre.

(1) Effectuée au Laboratoire de Spectrographie du C. E. A.

Le minéral appartient au système orthorhombique, avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 14,06 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 24,12 \pm 0,10 \\ c &= 14,16 \pm 0,05 \quad V = 4\,820 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Les cristaux sont trapus, avec la face (001) dominante, ou aplatis suivant (001). Ils présentent tous une macle par accolement sur le plan (110). Bon clivage (001). Les formes rencontrées le plus souvent sont : (001), (010), (110), (111) et plus rarement (101) (fig. 13). Couleur

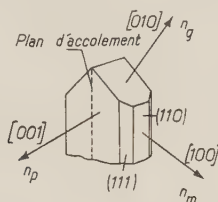


FIG. 13. — Faciès d'un cristal du minéral orange de Margnac II.

rouge orange. La densité a été mesurée, par la méthode hydrostatique, sur 60 mg de cristaux très purs, soigneusement triés sous la loupe binoculaire, $d_{mes} = 5,29 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

Le minéral est biaxe négatif avec $2V = 38^\circ \pm 3^\circ$. Les indices mesurés dans le plan de clivage (001) sont :

$$n_m = 1,94 \text{ jaune} \quad n_g = 1,96 \text{ jaune}$$

Le minéral tend vers l'uniaxiale négative par chauffage.

Étude chimique.

La faible quantité de minéral dont nous disposions (60 mg) ne nous a pas permis d'établir la composition chimique. Nous avons pu uniquement doser l'eau par perte au four et l'uranium en U_3O_8 . Nous avons vérifié la présence de strontium dans le précipité des sulfates.

Les résultats partiels sont les suivants :

$$H_2O = 7,4 \quad UO_3 = 83,9$$

Transformation du minéral orange.

Par chauffage à 100° dans l'eau, le minéral orange se transforme en un produit dont le diagramme de poudre est identique à celui fourni par un minéral se présentant en sphérulites jaune pâle, fréquemment associé aux cristaux

TABEAU IV.

Diagrammes de poudres.

d en Å. Rayonnement : Cu K α .

- I. $2 \text{ SrO} \cdot 7 \text{ UO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.
 II. $\text{SrO} \cdot 6 \text{ UO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.
 III. Produit naturel de la transformation du minéral orange de Margnac II.
 IV. Minéral orange de Margnac II.

I		II	
6,99	F.FF	7,23	FF
6,02	mf	3,62	mF
4,51	ff	3,52	F
3,48	F.FF	3,17	F.FF
3,12	FF	2,52	m
2,77	mf	2,41	f
2,46	m	2,30	f
2,29	mf	2,03	m
2,17	mf	1,988	m
2,02	m	1,957	m
1,93	mF	1,772	m
1,840	ff	1,712	mf
1,746	m	1,688	mf
1,692	m	1,646	f
1,636	m		
1,558	m		
1,520	m		
1,396	mf		
1,364	mf		
1,321	mf		
1,292	mf		
III		IV	
7,09	FF	6,82	F
6,04	ff	6,06	f
4,59	ff	5,96	ff
4,39	ff	4,55	f
3,49	F	3,53	F
3,13	F	3,47	F.FF
3,05	ff	3,17	mF
2,78	f	3,11	FF
2,48	m	2,79	mf
2,40	ff	2,75	ff
2,35	ff	2,58	ff
2,29	mf	2,52	mf
2,17	mf	2,49	m
2,02	mf	2,41	ff
1,951	mF	2,38	m
1,931	f	2,28	f d
1,850	mf	2,18	f d
1,758	mf	2,04	mf
1,746	mf	2,00	mf
1,690	mf	1,966	mF
1,640	mf	1,922	mf
1,578	f	1,864	mf
		1,782	m
		1,772	mf
		1,744	mf
		1,727	f
		1,694	f
		1,666	ff
		1,642	ff
		1,616	ff
		1,591	ff

orange. Ces sphérulites ont d'ailleurs leur centre souvent occupé par le minéral cristallin orange, dont elles semblent dériver. L'absence totale de cristaux et la rareté de ce produit de transformation ne nous ont pas permis d'en effectuer une étude plus détaillée.

CHAPITRE IV

PRÉCIPITATION D'OXYDES DOUBLES D'URANIUM ET DE BARYUM HYDRATÉS BILLIÉTITE. $\text{BaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Mode opératoire.

Nous utilisons une solution identique à celle employée pour étudier le système $(\text{UO}_2)^{2+}$, Ca^{2+} , H_2O . A une solution aqueuse contenant 1,6 mM d'acétate d'uranyle, nous ajoutons des proportions variables d'acétate de baryum. Par chauffage à l'ébullition pendant deux heures, on obtient des composés différents suivant les teneurs respectives de la solution, en uranium et baryum.

1. DE U/Ba = 1 A U/Ba = 4

il précipite un oxyde d'uranium hydraté de formule : $\text{BaO} \cdot 3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

C'est une poudre jaune de densité $d = 5,41 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

Composition chimique.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale montre que l'eau de constitution est totalement éliminée à 320° (fig. 14).

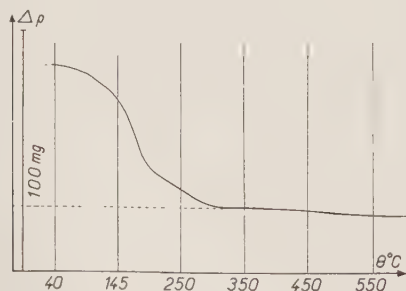


FIG. 14. — Courbe thermopondérale de $\text{BaO} \cdot 3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
Prise : 878 mg. Vitesse de chauffe : $100^\circ/\text{h}$.

L'examen de cette courbe et de la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 15) ne montre pas de phénomènes assez nets pour conclure à l'existence d'eau d'hydratation et d'eau d'hydroxyle.

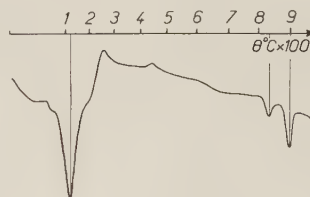


FIG. 15. — Courbe d'A. T. D. de $\text{BaO} \cdot 3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

b) Analyses chimiques.

- I. Sur 311 mg, solution U/Ba = 2
II. Sur 210 mg, solution U/Ba = 3

	I	II
$\text{H}_2\text{O} \dots$	7,7	7,25
$\text{BaO} \dots$	13,0	13,2
$\text{UO}_3 \dots$	78,2	78,4
	98,9	98,85

Ces résultats conduisent à la formule la plus probable : $\text{BaO} \cdot 3 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. L'impossibilité d'obtenir artificiellement des cristaux ne nous a pas permis de faire l'étude cristallographique de ce composé, qui aurait seule permis de connaître la composition chimique avec certitude.

2. DE U/BA = 7 A U/Ba = 14

on obtient un corps artificiel dont le diagramme de poudre se révèle identique à celui de la billiétite $\text{BaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$.

Si l'on désire obtenir un produit plus cristallin, il suffit d'ajouter à l'une des solutions précédentes, une fraction de nitrate d'uranyle, ou de remplacer l'acétate de baryum par le nitrate, ce qui, en ralentissant la réaction d'hydrolyse, permet d'obtenir des microcristaux observables au microscope.

BILLIÉTITE. $\text{BaU}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

La billiétite a été décrite en 1947 par J. F. Vaes, et étudiée successivement par Schoep et Stradiot (1948), Thoreau (1948) et Brasseur (1949) qui en établit la formule brute. En 1953, J. W. Frondel et F. Cuttitta reprennent l'étude de ce minéral et confirment les résultats obtenus par Brasseur.

Propriétés physiques.

Orthorhombique. Paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 13,98 \text{ \AA} \\ b &= 12,08 \\ c &= 15,06 \quad V = 2\,543 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Groupe spatial : Pmma. $Z = 4$

Cristaux tabulaires de petites dimensions. Ils présentent toujours la macle suivant (110), clivage parfait suivant (001).

Biaxé négatif, $2V = 35^\circ$; $n_o = 1,730$; $n_m = 1,810$; $n_g = 1,815$. Pléochroïque, X incolore, Y jaune d'or, Z jaune d'or foncé. $d = 5,28$ à $5,36$.

Étude de la billiétite artificielle.**Propriétés physiques.**

Préparée à partir d'une solution d'acétates, elle se présente sous la forme d'une poudre jaune de densité $d = 5,18 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

L'addition de nitrate d'uranyle, ou le remplacement de l'acétate de baryum par le nitrate, donne une poudre brun orange, se résolvant au microscope en petits cristaux maclés suivant (110), formant des contours pseudo-hexagonaux (fig. 16). Chaque élément de la macle est biaxe négatif avec $2V = 35^\circ$, pléochroïque (n_o jaune foncé, n_m jaune). Par chauffage modéré, l'angle des axes diminue et le minéral devient uniaxe négatif, tandis que le système de macles disparaît.

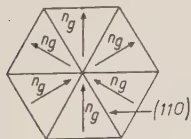


FIG. 16. — Système de macles d'un cristal artificiel de billiétite.

gatif avec $2V = 35^\circ$, pléochroïque (n_o jaune foncé, n_m jaune). Par chauffage modéré, l'angle des axes diminue et le minéral devient uniaxe négatif, tandis que le système de macles disparaît.

Étude chimique.**a) Étude de la déshydratation.**

La courbe thermopondérale et celle d'analyse thermique différentielle montrent que la perte de l'eau de constitution s'effectue jusqu'à 450° (fig. 17 et 18).

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1959.

b) Analyses chimiques.

- I. — Billiétite artificielle, première méthode, prise 200 mg, solution U/Ba = 8
- II. — Billiétite artificielle, deuxième méthode (à partir de l'acétate d'uranyle et du nitrate de baryum), prise 190 mg, solution U/Ba = 8.
- III. — Composition théorique pour $\text{BaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$.

	I	II	III
H_2O ..	9,80	9,56	9,54
BaO ..	7,40	7,41	7,38
UO_3 ..	81,90	82,88	83,08
	99,10	99,85	100,00

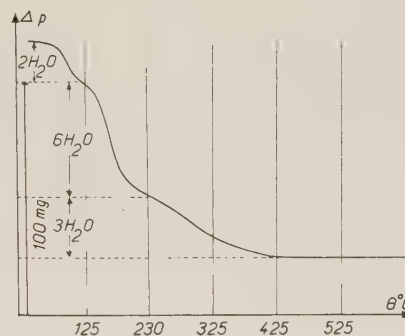


FIG. 17. — Courbe thermopondérale de la billiétite artificielle. Prise : 1 010 mg. Vitesse de chauffe : $100^\circ/\text{h}$.

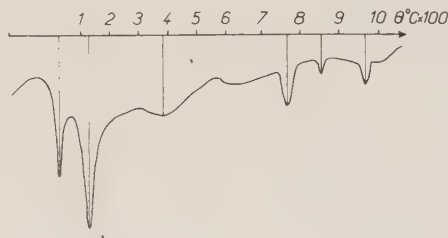


FIG. 18. — Courbe d'A. T. D. de la billiétite artificielle.

Ces résultats conduisent à la formule $\text{BaO} \cdot 6 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. Si l'on tient compte des renseignements fournis par la courbe thermopondérale, on peut déterminer trois départs d'eau.

Une première déshydratation débutant vers 60° explique la modification des propriétés optiques, déjà constatée lors des premières descriptions de la billiétite. Elle s'achève vers 115° et se trouve aussitôt suivie par une seconde

perte qui se poursuit jusque vers 235°. Nous considérons ces deux premiers départs comme l'élimination de l'eau d'hydratation, par analogie avec la becquerelite. La dernière perte qui s'achève à 460° représente l'eau de constitution.

TABLEAU V.

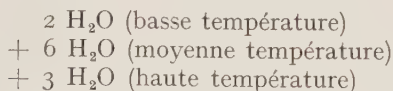
Diagrammes de poudres. d en Å.

Rayonnement : Cu K α .

- I. BaO. 3 UO₃. 5 H₂O.
 II. Billiétite, Margnac II.
 III. Billiétite artificielle.

I	II	III
7,23 F.FF	7,55 F.FF	7,46 FF
6,11 mf	—	5,09 ff
4,67 mf	4,68 f	4,63 f
3,62 F	3,97 f	3,76 F
3,51 F	3,74 mF	3,56 f
3,16 FF	3,55 F	3,50 F.FF
2,80 m	—	3,22 mF
2,52 mF	3,19 F.FF	3,17 FF
2,41 mf	3,01 ff	3,01 ff
2,31 mf	2,91 ff	2,92 ff
2,29 f	—	2,85 ff
2,21 mf	2,79 ff	2,79 ff
2,18 f	2,69 ff	2,58 f
2,05 mf	2,57 m	2,56 m
2,02 mf	2,51 mf	2,51 f
1,995 F	2,31 mf	2,30 mf
1,948 m	2,20 f	2,19 mf
1,896 mf	2,12 f	2,12 mf
1,811 mf	2,05 m	2,04 mF
1,786 mf	—	2,01 mf
1,765 m	1,97 mf	1,975 m
1,714 mf	1,92 mf	1,945 m
1,697 mf	1,91 f	1,880 mf
1,660 f	1,80 f	1,799 mf
1,640 f	—	1,777 mf
1,612 m	—	1,751 mf
	—	1,735 mf
	1,71 f	1,707 mf
	1,66 f	1,658 mf

Les 11 molécules d'eau s'éliminent alors de la façon suivante :



La formule de la billiétite s'écrit alors plus exactement :



La présence de ce départ d'eau d'hydratation à basse température pourrait laisser supposer l'existence d'une forme méta à 6 H₂O de la billiétite, analogue aux formes méta rencontrées si souvent pour d'autres minéraux uranifères.

L'étude du produit de la déshydratation de la billiétite à 110° montre qu'il n'en est rien et que celui-ci se réhydrate lentement à la température ambiante en redonnant la billiétite initiale.

Gisements. Associations.

Découverte au Katanga, la billiétite a été depuis reconnue dans de nombreux gisements : Wölsendorf, Kruth et récemment à la mine de Margnac, point II, où elle s'associe à l'uranotile α , dans les parties superficielles du gisement. C'est un minéral de la zone de proche oxydation de la pechblende. La billiétite est associée soit à des oxydes d'uranium hydratés, soit à des silicates d'uranyle, ce qui est le cas le plus fréquent.

CHAPITRE V

PRÉCIPITATION
 D'OXYDES DOUBLES D'URANIUM
 ET DE PLOMB HYDRATÉS

WÖLSENDORFITE. (Pb, Ca) U₂O₇ · 2 H₂OMASUYITE. U, Pb, H₂OCURITE. 3 PbO. 8 UO₃. 5 H₂OFOURMARIÉRITE. PbO. 4 UO₃. 5 H₂OVANDENDRIESSCHÉITE. PbO. 7 UO₃. 12 H₂ORICHÉTITE. U, Pb, H₂O

Les oxydes d'uranium et de plomb hydratés représentent le système le plus complexe dans le groupe des oxydes d'uranium hydratés, puisque l'on ne compte pas moins de six espèces, dont deux sont très rares, mais ont pu cependant être identifiées avec certitude, bien que leurs caractères physiques soient incomplètement définis.

Méthodes de synthèse.

Nous avons opéré :

1) par ébullition de solutions d'acétate d'uranyle et d'acétate de plomb ;

2) à 180°, en tube scellé sur des solutions d'acétate d'uranyle et d'acétate ou de nitrate de plomb.

1) RÉACTIONS DE L'ION URANYLE AVEC LE PLOMB A 100°

Par chauffage pendant une heure d'une solution contenant 1,6 mM d'acétate d'uranyle pour 100 cm³ d'eau et de l'acétate de plomb en proportions variables, on constate la précipitation successive de quatre produits artificiels qui sont :

— de $U/Pb = 1$ à $U/Pb = 4$,

l'oxyde double $PbU_2O_7 \cdot 2 H_2O$, que nous avons rattaché à la wölsendorfite $(Pb, Ca)U_2O_7 \cdot 2 H_2O$

— de $U/Pb = 5$ à $U/Pb = 6,5$,

un corps de composition $3 PbO \cdot 8 UO_3 \cdot 10 H_2O$ dont le diagramme de poudre est très voisin de celui donné par la masuyite. Nous l'appellerons curite hydratée car, par chauffage dans l'eau, il se transforme en curite $3 PbO \cdot 8 UO_3 \cdot 5 H_2O$

— de $U/Pb = 7$ à $U/Pb = 10$,

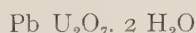
la fourmiarérite $PbO \cdot 4 UO_3 \cdot 5 H_2O$

— pour $U/Pb > 11$,

une série de mélanges, contenant de fortes proportions de schoepite et, pour U/Pb voisin de 15, un mélange dans lequel on peut identifier les raies de la vandendriesschéite : $2 PbO \cdot 13 UO_3 \cdot 24 H_2O$.

ÉTUDE DES PRODUITS FORMÉS ARTIFICIELLEMENT ET DES MINÉRAUX NATURELS

A. PRODUITS OBTENUS PAR CHAUFFAGE A L'ÉBULLITION D'UNE SOLUTION D'ACÉTATE D'URANYLE ET D'ACÉTATE DE PLOMB, AVEC $1 < U/Pb < 4$.



L'absence de cristaux uniques artificiels ne nous a pas permis de déterminer les paramètres cristallins de ce composé.

Il se présente en poudre variant du rouge orangé à orange. Si on ajoute du nitrate d'uranyle à la solution d'acétates, on obtient des cristaux, qui sont très fortement polysynthétiques. La densité mesurée est :

$$d = 6,91 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3.$$

Étude chimique.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale (fig. 19) montre que l'eau s'élimine de manière continue jusqu'à 300°. Ce fait est confirmé par la courbe d'analyse thermique différentielle qui ne montre pratique-

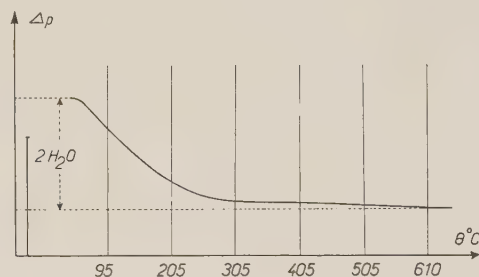


FIG. 19. — Courbe thermopondérale de $Pb U_2O_7 \cdot 2 H_2O$.
Prise : 1 016 mg. Vitesse de chauffe : 100°/h.

ment pas de crochet endothermique. Un cliché de Debye-Scherrer effectué après la déshydratation montre que la structure n'est guère modifiée. On note cependant une contraction de la maille.

b) Analyses chimiques.

Les analyses chimiques ont été effectuées sur les produits obtenus avec différentes valeurs de U/Pb .

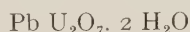
- I. — $U/Pb = 1$. Prise 590 mg
- II. — $U/Pb = 2$. Prise 560 mg
- III. — $U/Pb = 3$. Prise 500 mg
- IV. — $U/Pb = 4$. Prise 400 mg

	I	II	III	IV
H_2O . . .	4,38	4,20	4,21	4,68
PbO . . .	27,84	26,48	25,73	23,75
UO_3 . . .	67,31	68,87	69,60	71,13
	99,53	99,55	99,54	99,56

Ce qui mène aux compositions chimiques suivantes :

- I. — $PbO \cdot 1,7 UO_3 \cdot 1,8 H_2O$
- II. — $PbO \cdot 1,9 UO_3 \cdot 1,8 H_2O$
- III. — $PbO \cdot 2 UO_3 \cdot 1,9 H_2O$
- IV. — $PbO \cdot 2,2 UO_3 \cdot 2,3 H_2O$

On constate que la composition chimique varie très peu autour de la formule théorique :



Stabilité. Transformation.

$\text{Pb U}_2\text{O}_7$ est stable à 180° en solution aqueuse. Il se transforme en vandendriesschéite par chauffage prolongé en solution, avec cinq fois son poids d'acétate d'uranyle.

WÖLSENDORFITE. $(\text{Pb}, \text{Ca}) \text{U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
($\text{Pb}/\text{Ca} = 5$, pour le minéral de Wölsendorf).

Comme nous le verrons plus loin, cette espèce s'apparente à $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ artificiel par les similitudes existant entre les diagrammes de poudres et les compositions chimiques.

Ce minéral que nous décrivons comme espèce nouvelle, est connu depuis longtemps dans de nombreux gisements (Wölsendorf, Bavière ; Grand Lac de l'Ours, Canada), mais il a été confondu avec la fourmariérite, de formule $\text{PbO} \cdot 4 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ou la curite $3 \text{PbO} \cdot 8 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, faute d'études approfondies.

Nos recherches nous ont conduit à donner à ce minéral la composition $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, où le calcium remplace le plomb de manière isomorphe, avec un rapport $\text{Pb}/\text{Ca} = 5$, dans le minéral de Wölsendorf.

Propriétés physiques.

Ce minéral se présente en masses cristallines, sans formes définies, rouge vif, remplissant des fissures de la fluorite à Wölsendorf (Bavière) ; en croûtes cristallines, rouge orangé, sur la pechblende du Grand Lac de l'Ours (Canada) ; en petits sphérulites, rouge orangé, accompagnant la pechblende de Kerségalec, Lignol (Morbihan) ; en petits nodules radiés, rouge carmin, avec les minéraux secondaires d'uranium de Shinkolobwé (Katanga). C. Guillemin et J. F. Vaes (1958) décrivent un échantillon où elle se présente sous la forme de cristaux maclés, aplatis, à contours pseudo-hexagonaux.

La wölsendorfite possède un bon clivage suivant (001). La densité mesurée sur 100 mg de produit trié, exempt de fluorite, est de $6,8 \pm 0,1$. Les mesures des deux indices d'une lame de clivage, déterminés dans les mélanges soufre-sélénium, donnent les valeurs suivantes :

$$n_1 = 2,09 \pm 0,02 \quad n_2 = 2,05 \pm 0,02$$

Le minéral appartient au système orthorhombique, avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 11,95 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 13,99 \pm 0,07 \\ c &= 7,02 \pm 0,05 \quad V = 1173 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Propriétés chimiques.

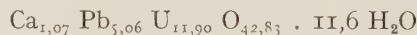
L'analyse qualitative microchimique montre une forte proportion de plomb et d'uranium. Une analyse spectrographique ⁽¹⁾ mentionne de plus, la présence de calcium en proportions dosables.

L'analyse, effectuée sur 120 mg du minéral de Wölsendorf, donne les résultats suivants :

- I. Minéral de Wölsendorf.
II. Après déduction de l'insoluble et calcul à 100.

	I	II
Ins. NO_3H	0,48	»
CaO	1,24	1,25
PbO	23,14	23,51
UO_3	69,80	70,88
H_2O	4,30	4,36
	98,96	100,00

Le contenu atomique de la maille élémentaire, déduit de cette analyse, des paramètres et de la densité, est le suivant :



Le calcul d'erreur montre que la formule s'accorde avec la composition :

$\text{CaO} \cdot 5 \text{PbO} \cdot 12 \text{UO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; avec $Z = 1$.

La wölsendorfite $(\text{Pb}, \text{Ca}) \text{O} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ peut être considérée comme identique au diuranate de plomb dihydraté synthétique $\text{PbO} \cdot 2 \text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ avec un remplacement isomorphe du plomb par le calcium.

Gisements. Associations.

Nous avons rencontré la wölsendorfite dans presque tous les gisements uranifères contenant du plomb. Les masses les plus importantes, qui nous ont permis d'effectuer l'analyse, proviennent de Wölsendorf (Bavière). Elle se trouve dans des filonnets de la fluorite, associée à l'uranotile α . Ce minéral constitue aussi les enduits rouges,

(1) Effectuée au Laboratoire de Spectrographie du C.E.A.

recouvrant la pechblende du Grand Lac de l'Ours (Canada), où il s'associe à la schoepite et à la vandenbrandéite. A Kersegalec (Morbihan), la wölsendorfite accompagne la pechblende et la gummite. On la rencontre très localement dans les veines de pechblende provenant de La Faye (Saône-et-Loire) sous la forme d'inclusions, ou bordant les filonnets de pechblende : elle semble résulter directement de l'altération du minerai primaire dans ce gisement. Enfin, dans les échantillons provenant de Shinkolobwé (Katanga), la wölsendorfite a été fréquemment rencontrée. Elle est souvent très disséminée, parmi les autres oxydes d'uranium hydratés, ce qui la fait souvent passer inaperçue, mais elle reste presque toujours en contact avec l'uraninite. Signalons que, dans ce même gisement, nous avons rencontré un échantillon de wölsendorfite (n° CV. 58, LMSP) dont le diagramme de poudre est identique à celui de la wölsendorfite type, mais avec des distances interréticulaires plus petites. Ce phénomène est dû à une déshydratation partielle, comme le montre le diagramme II ci-dessous, effectué sur la wölsendorfite n° 950 F (LMSP) de Wölsendorf, chauffée à 100° pendant 24 heures. On constate donc que la wölsendorfite subit, comme $\text{Pb U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ artificiel, auquel nous l'avons associée, une déshydratation sans modification considérable de sa structure.

B. PRODUITS OBTENUS PAR CHAUFFAGE A L'ÉBULLITION D'UNE SOLUTION D'ACÉTATE D'URANYLE ET D'ACÉTATE DE PLOMB AVEC $4 < \text{U/Pb} < 6,5$.

C'est dans ce domaine que nous avons pu obtenir artificiellement un produit qui s'apparente à la masuyite par son diagramme de poudre. Nous l'appellerons « curite hydratée » à cause de sa facile transformation en curite, à l'ébullition.

« CURITE HYDRATÉE ». $3 \text{ PbO} \cdot 8 \text{ UO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Sa densité a pour valeur : $6,25 \pm 0,06 \text{ gr/cm}^3$.

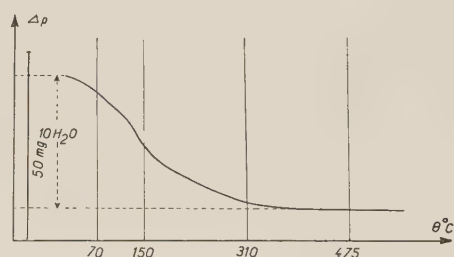


FIG. 20. — Courbe thermopondérale de $3 \text{ PbO} \cdot 8 \text{ UO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.
Prise : 626 mg. Vitesse de chauffe : 150°/h.

TABLEAU VI.

Diagrammes de poudres. d en Å. Rayonnement : Cu Kα.

- I. PbU_2O_7 hydraté.
II. PbU_2O_7 chauffé à 300°.
III. Wölsendorfite n° 950 F (L. M. S. P.) Wölsendorf.
IV. Wölsendorfite n° 950 F (L. M. S. P.) Wölsendorf, chauffée à 100° (24 h).
V. Wölsendorfite n° CV 58 A (L. M. S. P.).

I	II	III	IV	V
6,81 mF	6,70 m	6,93 F	6,86 F	6,83 F
5,84 f	—	5,99 mf	5,99 mf	5,99 mf
3,43 F.FF	3,37 F	3,46 F.FF	3,43 F.FF	3,42 F.FF
3,08 FF	3,02 F.FF	3,10 FF	3,08 FF	3,08 FF
2,75 f d	—	2,74 m	2,72 mf	2,72 mf
2,43 m	2,38 mf	2,45 m	2,43 mf	2,43 m
2,28 mf	—	2,26 m	2,26 mf	2,25 mf d
1,991 mF	1,957 m	2,16 ff	2,003 m	2,003 mF
1,902 F	1,866 mF	2,008 mF	1,905 mF d	1,902 F
1,721 mF	1,690 mF	1,932 F	1,730 m	1,806 ff
1,713 mf	1,644 mf	1,896 f	1,688 f	1,728 m
1,533 mf	1,510 ff	1,829 ff d	1,667 f	1,710 m
		1,740 mF	1,652 f	1,686 mf
		1,694 mf	1,606 f d	1,667 mf
		1,676 mf		1,648 mf
		1,656 mf		1,604 f d
		1,616 mf d		1,532 mf
		1,553 mf d		

Étude chimique.

a) Déshydratation.

Le produit a perdu son eau de constitution à 460° comme le montre la courbe thermopondérale (fig. 20).

b) Analyses chimiques.

I. U/Pb = 5. Prise 390 mg.
II. U/Pb = 6. Prise 360 mg.

	I	II
H ₂ O.	5,82	6,75
PbO.	19,80	17,71
UO ₃	74,00	75,07
	99,62	99,53

Ce qui conduit aux formules chimiques suivantes :

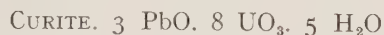
I. PbO. 2,70 UO₃. 3,38 H₂O
II. PbO. 3,04 UO₃. 4,38 H₂O

Dans ce cas la détermination exacte de la formule chimique est difficile à obtenir, car la variation du rapport U/Pb est assez grande. Nous devons en déduire que le corps artificiel obtenu n'est pas pur. Il est probablement souillé de fourmariérite qui précipite ensuite pour de plus grands rapports U/Pb.

Cependant, par chauffage dans l'eau à 110° pendant une semaine, nous avons transformé ce produit en curite, dont nous avons à nouveau déterminé plus loin la composition chimique sur des cristaux très purs. On peut conclure que ce corps est identique à la curite avec un état d'hydratation plus élevé. Nous lui attribuons donc la composition :



sans pouvoir affirmer que nous avons obtenu la masuyite, car nous n'avons pu obtenir une quantité suffisante de ce minéral très rare, afin d'en préciser la formule chimique.



La curite a été décrite par Schoep en 1921, qui lui attribua la formule 2 PbO. 5 UO₃. 10 H₂O. Larsen et Berman, en 1934, déterminèrent les propriétés optiques et Schaub, en 1941, fournit les constantes cristallographiques, ainsi que la densité.

Propriétés physiques.

Orthorhombique. Groupe spatial : Pnam ou Pna2₁.

Une nouvelle détermination des paramètres, effectuée sur l'échantillon n° DB 59 (LMSP) le long des trois axes de la maille, conduit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} a &= 12,58 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 13,03 \pm 0,05 \\ c &= 8,40 \pm 0,02 \quad V = 1377 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

confirmant les valeurs obtenues antérieurement.

Rappelons brièvement les caractères de ce minéral :

La curite se présente en prismes allongés suivant [001], clivage (100), couleur orange à rouge orangé. $d = 7,37 \pm 0,07$. C'est un minéral biaxe négatif avec 2 V très grand. La figure de convergence est peu nette. Très dispersif ($r > v$), pléochroïsme faible.

$$\begin{aligned} n_p &= 2,06 \text{ jaune pâle} & (b) \\ n_m &= 2,11 \text{ orange} & (a) \\ n_g &= 2,15 \text{ rouge orangé} & (c) \end{aligned}$$

Synthèse.

Nous avons obtenu la curite en traitant à 110° dans l'eau pendant une semaine le corps artificiel de formule 3 PbO. 8 UO₃. 10 H₂O, que nous avons décrit plus haut. Un traitement plus long à 100°, conduit aux mêmes résultats.

Étude chimique.

a) Étude de la déshydratation.

Nous avons effectué une courbe thermopondérale (fig. 21) sur le produit de transformation obtenu à partir du corps de formule

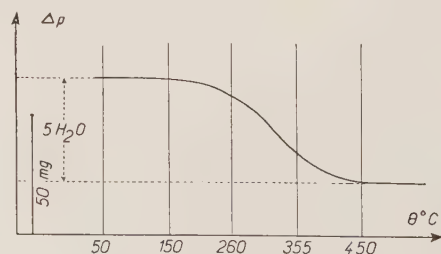


FIG. 21. — Courbe thermopondérale de la curite artificielle. Prise : 1275 mg. Vitesse de chauffe. 100°/h.

TABLEAU VII.

Diagrammes de poudres. d en Å. Rayonnement : Cu K α .

- I. Masuyite n° AL 57 (L. M. S. P.) Shinkolobwé, Katanga.
 II. 3 PbO. 8 UO₃. 10 H₂O.
 III. Curite, n° DB 59 (L. M. S. P.), Shinkolobwé, Katanga.
 IV. Curite artificielle.

I	II	III	IV
12,08 f	—	7,17 mf	6,23 FF
9,27 ff	—	6,28 FF	3,95 F
7,10 FF	7,06 FF	3,99 F	3,52 F
6,05 f	6,08 ff	3,52 F	3,37 F
5,87 f	—	3,36 F	3,14 mF
4,60 ff	4,56 ff	3,14 F	3,07 mF
4,38 ff	4,36 ff	3,06 F	2,93 m
3,54 F	—	2,92 m	2,88 mf
3,52 F	—	2,88 m	2,69 m
3,49 F	3,49 F.FF d	2,74 mF	2,57 mF
3,45 F	—	2,56 mF	2,52 mF
3,29 ff	—	2,53 mF	2,45 mF
3,14 F.FF	3,14 F.FF	2,45 m	2,09 F
3,10 F.FF	3,09 F.FF	2,17 ff	2,05 mf
3,02 f	—	2,09 m	1,988 m
2,78 m	2,78 mf	2,04 f	1,948 m ^f
—	2,73 ff	1,988 f d	1,919 mf
2,49 m	2,53 m	1,948 mf	1,874 m
2,47 m	—	1,897 mf	1,843 mF
2,36 ff d	—	1,876 m	1,802 mf
2,29 m	2,29 mf	1,847 mF	1,744 mF
2,25 mf	—	1,802 mF	1,697 mf
2,17 f	2,18 ff	1,744 mF	1,652 f
—	2,10 ff	1,717 mf	1,616 f d
2,02 m.mF	2,02 m	1,656 mf	1,558 m
1,990 m.mF	1,997 m	1,616 mf d	
1,960 m.mF	—	1,564 mf d	
1,942 mF	1,939 mF		
1,919 m	1,913 m d		
1,855 f d	1,850 f d		
1,777 f	—		
1,763 mf	—		
1,753 mf	1,753 mf d		
1,735 m	1,727 mf d		
—	1,699 mf d		
1,694 mf	1,694 ff d		
1,677 m	1,674 mf d		
1,634 mf d	1,634 f d		

Pb O. 2,70 UO₃. 3,38 H₂O. Elle montre que toute l'eau est éliminée à 470°. Ce départ semble se produire en un seul temps.

b) Analyses chimiques.

Nous avons soumis à l'analyse, parallèlement, un échantillon de curite provenant de Shinkolobwé et dont nous avons pu obtenir 80, mg de

cristaux extrêmement purs et un des produits obtenus artificiellement :

- I. Curite artificielle obtenue à partir de 3 PbO. 8 UO₃. 10 H₂O (U/Pb = 6). Prise : 300 mg.
 II. Curite Shinkolobwé, échantillon n° DB 59 (LMSP). Prise : 80 mg. $d_{mes} = 7,37 \pm 0,07$

	I	II
H ₂ O.	3,20	3,19
PbO.	20,93	21,93
UO ₃	75,57	75,22
	99,70	100,34

Ce qui conduit aux formules chimiques suivantes :

- I. PbO. 2,80 UO₃. 1,89 H₂O
 II. PbO. 2,68 UO₃. 1,81 H₂O

Comme le produit artificiel dont elle dérive, la curite de synthèse peut présenter des varia-

tions de composition chimique dues à la copré-
cipitation de fourmariérite.

Si, dans l'analyse II, de la curite naturelle, on
calcule la composition chimique à partir des
paramètres et de la densité mesurés, on trouve :

$$\begin{aligned}(\text{UO}_3) &= 16,13 \\ (\text{PbO}) &= 6,03 \\ (\text{H}_2\text{O}) &= 10,87\end{aligned}$$

En considérant que la précision sur la déter-
mination de l'eau est faible, on peut admettre
la formule chimique qui a déjà été proposée,
soit :



Gisements. Associations.

A Shinkolobwé (Katanga), la curite est le
minéral le plus répandu des oxydes d'uranium
hydratés, dans les zones supérieures de la mine.
C'est aussi le seul point où nous l'avons reconnue.
En effet, après l'examen d'échantillons dénom-
més « curite » provenant de différents gisements,
nous avons constaté que nous étions toujours en
présence de wölsendorfit. Par conséquent, si la
curite est abondante dans le gîte du Katanga,
elle semble très rare dans les autres gisements.

La curite se rencontre sous deux associations
caractéristiques : avec la soddyite $(\text{UO}_2)_5(\text{SiO}_4)_2$
 $(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ et avec la métachalcolite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2$
 $(\text{PO}_4)_2 \cdot 6-8 \text{ H}_2\text{O}$. Dans ce dernier cas, elle est
alors assez abondante et ce sont ces échantillons
qui nous ont permis d'effectuer une analyse
quantitative, car les cristaux isolés sont très purs.

Mais on la trouve aussi fréquemment associée
aux oxydes d'uranium hydratés, tels que la four-
mariérite, ou la vandendriesschéite et la schoe-
pité, auxquelles elle paraît être antérieure (on
constate souvent la présence de fines aiguilles
de curite pénétrant les cristaux de schoepite ou
de vandendriesschéite : échantillon n° 4413,
MCB). Elle est alors beaucoup plus disséminée
et plus rare. On peut la rencontrer enfin, très
rarement, en pseudomorphose d'uraninite.

C. PRODUIT OBTENU PAR CHAUFFAGE A L'ÉBUL- LITION D'UNE SOLUTION D'ACÉTATE D'URANYLE ET D'ACÉTATE DE PLOMB AVEC $7 < \text{U/Pb} < 11$.



Cette espèce minérale a été décrite en 1924 par
Buttgenbach. Melon (1924), puis Schoep (1930)

proposèrent une formule chimique pour ce miné-
ral et Brasseur en 1941, détermina ses constantes
cristallographiques.

Rappelons brièvement les propriétés de ce
minéral.

Orthorhombique. Brasseur donne comme pa-
ramètres :

$$\begin{aligned}a &= 14,07 \text{ Å} \\ b &= 16,72 \\ c &= 14,40\end{aligned}$$

La fourmariérite se présente en cristaux apla-
tis suivant (001), à contour pseudo-hexagonal.
Les faces dominantes sont (110), (111) et (001).
Clivage parfait suivant (001). Couleur rouge
carmin à rouge orange.

La densité donnée par Buttgenbach est
6,05 g/cm³, tandis que celle déterminée par
Brasseur est de 5,47 g/cm³.

Le minéral est biaxe négatif. 2 V grand.
Extinction droite. Forte dispersion. Pléochroïque.

Les indices sont :

$$\begin{aligned}n_p &= 1,85 \text{ incolore} & (c) \\ n_m &= 1,90 \text{ jaune pâle} & (b) \\ n_g &= 1,94 \text{ jaune} & (a)\end{aligned}$$

Nous avons repris l'étude cristallographique
de ce minéral sur un échantillon provenant de
Shinkolobwé (Katanga) sur lequel nous avons
pu recueillir des cristaux très purs de fourma-
riérite (n° 4413, MCB).

La détermination des paramètres est la sui-
vante :

$$\begin{aligned}a &= 13,96 \pm 0,05 \text{ Å} \\ b &= 16,45 \pm 0,05 \\ c &= 14,28 \pm 0,05 \quad V = 3\,279 \text{ Å}^3\end{aligned}$$

Ils sont légèrement inférieurs à ceux déter-
minés par Brasseur.

L'étude des clichés de Weissenberg effectués
le long des trois axes de la maille (strates *hko*,
hol, *okl*, *hkl*) donne les conditions de présence
suivantes :

$$\begin{array}{lll}hkl & h + l = 2n & hoo \quad (h = 2n) \\ hko & h = 2n & oko \quad (k = 2n) \\ hol & (h + l = 2n) & ool \quad (l = 2n) \\ okl & (k, l = 2n)\end{array}$$

qui conduisent sans ambiguïté au groupe spa-
tial : Bb₂m.

Étude chimique.

La rareté du minéral ne nous a pas permis d'effectuer une analyse quantitative sur la fourmariérite naturelle.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale (fig. 22), effectuée sur la fourmariérite artificielle, montre que le produit a perdu son eau de constitution à 480°.

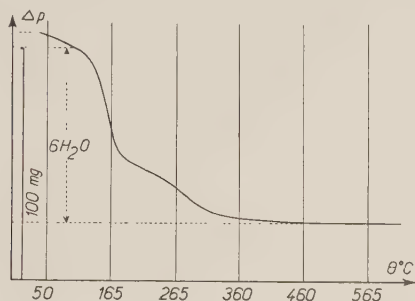


FIG. 22. — Courbe thermopondérale de la fourmariérite artificielle. Prise : 1 029 mg. Vitesse de chauffe : 100°/h.

Cette perte s'effectue en deux fois (fig. 23), mais nous n'avons pu déterminer le nombre de molécules d'eau s'éliminant à chaque départ.

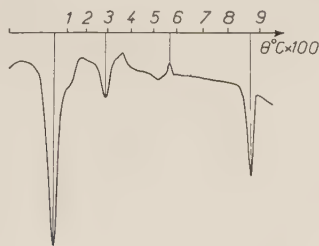


FIG. 23. — Courbe d'A. T. D. de la fourmariérite artificielle.

b) Analyses chimiques.

- I. Fourmariérite artificielle. U/Pb = 7.
Prise : 370 mg.
- II. Fourmariérite artificielle. U/Pb = 8.
Prise : 330 mg.
- III. Fourmariérite artificielle. U/Pb = 9.
Prise : 290 mg.

	I	II	III
H ₂ O.	7,21	7,41	7,63
PbO.	15,67	14,87	14,38
UO ₃	<u>76,42</u>	<u>77,45</u>	<u>77,47</u>
	99,30	99,73	99,48

Ce qui conduit respectivement aux compositions chimiques :

- I. PbO. 3,48 UO₃. 5,35 H₂O
- II. PbO. 3,78 UO₃. 5,73 H₂O
- III. PbO. 3,91 UO₃. 6,11 H₂O

Celles-ci sont en bon accord avec la formule proposée par Schoep (PbO. 4 UO₃. 5 H₂O) à l'exception de l'état d'hydratation qui est légèrement supérieur.

Un diagramme de poudre, effectué après chauffage à 60°, montre que la fourmariérite artificielle est déjà transformée par déshydratation. Il semble donc que l'excès d'eau ne soit pas dû à une adsorption par la poudre. Seule une analyse sur le minéral naturel permettrait de résoudre le problème.

Gisements. Associations.

Comme la curite, la fourmariérite a été signalée dans plusieurs gisements, mais nous avons constaté qu'elle avait été souvent confondue avec la wölsendorfite, car nous ne l'avons rencontrée en aucun autre point, qu'à Shinkolobwé (Katanga).

Elle est beaucoup plus rare que la curite et s'associe le plus souvent avec la soddyite. Mais on la rencontre aussi en beaux cristaux, avec la vandendriesschéite et la schoepite.

D. PRODUIT OBTENU PAR ÉBULLITION D'UNE SOLUTION D'ACÉTATE D'URANYLE ET D'ACÉTATE DE PLOMB A 100° AVEC U/Pb > 11.

Dans ce domaine de concentrations, nous avons obtenu des mélanges, constitués essentiellement de schoepite UO₃. 2 H₂O et pour des concentrations encore assez fortes en plomb, de schoepite et de vandendriesschéite. Il est toutefois impossible d'obtenir ce dernier minéral en phase pure par cette méthode.

Synthèse de la vandendriesschéite.

Nous avons obtenu la vandendriesschéite en traitant le composé Pb U₂O₇. 2 H₂O par cinq fois son poids d'acétate d'uranyle, en solution, pendant une semaine à 110°. La couleur passe alors du rouge orangé au jaune. Le diagramme de Debye-Scherrer présente les raies principales, mais élargies, de la vandendriesschéite.

VANDENDRIESSCHÉITE. $\text{PbO} \cdot 7 \text{UO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Cette espèce a été décrite par J. F. Vaes en 1947. Thoreau (1948) précise ensuite les caractères optiques et donne les constantes gonio-métriques. Frondel (1956) publie le diagramme de Debye-Scherrer de ce minéral et lui attribue la formule $\text{PbO} \cdot 7 \text{UO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. Enfin, Strunz (1958), citant des travaux de Frondel, donne les paramètres cristallographiques :

$$\begin{aligned} \text{orthorhombique : } a &= 14,12 \text{ \AA} \\ b &= 16,80 \\ c &= 14,72 \end{aligned}$$

ainsi que la composition chimique : $\text{PbO} \cdot 8 \text{UO}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons repris l'étude de ce minéral sur un échantillon provenant de Shinkolobwé, Katanga (n° 4413, MCB). La vandendriesschéite se présente en prismes orthorhombiques, correspondant à la description donnée par Thoreau en 1948. Elle est associée à la fourmariérite et à la schoepite.

Propriétés physiques.

Le minéral appartient au système orthorhombique. Les paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 14,05 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 41,40 \pm 0,5 \\ c &= 14,68 \pm 0,05 \quad V = 8539 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Les valeurs de a et c coïncident avec celles mesurées par Frondel et sont voisines des valeurs a et c de la schoepite (respectivement 14,23 et 14,62 Å). Par contre, la très grande valeur de b par rapport à celle mesurée par Frondel (16,80 Å) et celle de la schoepite (16,72 Å), indique vraisemblablement une direction de surstructure, la valeur primitive étant $b_0 = 4,14$ Å. Tous les cristaux, provenant de cet échantillon, montrent la même particularité. Il apparaît que ce minéral doit être rattaché à la schoepite.

La vandendriesschéite se présente en prismes orthorhombiques allongés suivant [100]. Clivage parfait suivant (001). Couleur jaune orange. Le minéral est biaxe négatif avec $2V$ voisin de 40° . Extinction droite, allongement positif.

$$n_g = 1,85 \text{ jaune} \quad n_m = 1,83 \text{ jaune}$$

n_p , perpendiculaire au clivage n'a pu être mesuré.

La densité mesurée sur 108 mg de cristaux, triés sous la loupe binoculaire, est :

$$d_{mes} = 5,58 \pm 0,06.$$

Étude chimique.a) *Étude de la déshydratation.*

La courbe thermopondérale effectuée sur 385 mg de vandendriesschéite naturelle (n° 4413, MCB) montre trois départs d'eau successifs. Le minéral est anhydre à 440° , après avoir perdu 9,3 % de son poids total (fig. 24).

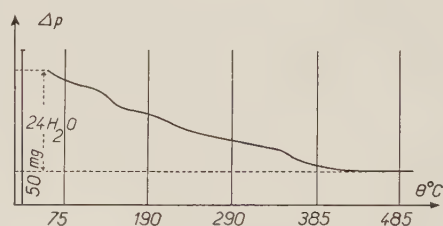


FIG. 24. — Courbe thermopondérale de la vandendriesschéite naturelle. Prise : 385 mg. Vitesse de chauffe : $100^\circ/\text{h}$. Erratum : Au lieu de $24 \text{H}_2\text{O}$, lire sur la figure : $12 \text{H}_2\text{O}$.

b) *Composition chimique.*

Nous avons effectué l'analyse chimique parallèlement sur la vandendriesschéite naturelle (n° 4413, MCB) et sur la vandendriesschéite artificielle obtenue par la deuxième méthode. Les résultats sont les suivants :

- I. Vandendriesschéite, n° 4413, MCB, prise : 108 mg.
- II. Vandendriesschéite, n° 4413, MCB, prise : 106 mg.
- III. Vandendriesschéite artificielle, prise : 197 mg (densité mesurée : $5,48 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$).

	I	II	III
H_2O	9,17	9,11	9,44
PbO	9,49	9,26	9,51
UO_3	80,14	81,99	79,90
	98,80	100,36	98,85

On constate que le produit artificiel possède la même composition et la même densité que le minéral naturel. Le nombre de molécules UO_3 , PbO , H_2O contenues dans la maille, calculé

TABLEAU VIII.

Diagrammes de poudres. d en Å. Rayonnement : Cu K α .

- I. Fourmariérite n° 4413, Katanga, M. C. B.
 II. Fourmariérite artificielle.
 III. Vandendriesschéite, Shinkolobwé, Katanga, n° 4413 (M. C. B.).
 IV. Vandendriesschéite, Bois-Noirs.
 V. Vandendriesschéite de synthèse (raies diffuses).

I	II	III	IV	V
8,54 mf	8,54 mf	7,34 F	7,29 FF	7,22 F
8,18 f	—	4,55 ff	—	—
7,14 FF	7,12 FF	3,65 mF	3,63 m	3,58 m
6,43 m	6,43 m	3,53 mF	3,54 mF	3,50 mF
5,32 ff	—	3,19 F.FF	3,18 F.FF	3,15 FF
4,98 mf	4,96 mf	2,78 ff	—	2,77 f
4,79 mf	4,79 mf	2,54 m	2,53 m	2,51 m
4,35 m	4,33 m	2,43 f	—	—
4,10 mf	4,10 mf	2,31 f	—	2,30 f
3,90 mf	3,88 mf	2,05 mf	2,04 f	2,03 m
3,59 mF	3,57 mF	2,00 m	2,00 mf	1,991 mf
3,56 F	3,54 F	1,966 mf	1,960 f	1,951 m
3,53 mF	—	1,823 ff	—	—
3,49 m	3,49 m	—	1,777 f	1,762 mf
3,26 ff	3,25 ff	—	—	—
3,17 FF	3,16 FF	—	—	—
3,14 m	—	—	—	—
3,08 mf	3,07 mf	—	—	—
2,97 ff	—	—	—	—
2,72 m	2,72 m	—	—	—
2,51 mF	2,51 mF	—	—	—
2,38 m	2,38 m	—	—	—
2,31 m	2,30 m	—	—	—
2,22 m	2,22 m	—	—	—
2,17 f	—	—	—	—
2,13 mf d	—	—	—	—
2,05 m	2,05 m	—	—	—
2,02 mF	2,02 mF	—	—	—
2,00 mf	2,00 mf	—	—	—
1,972 F	1,972 F	—	—	—
1,948 m	1,945 m	—	—	—
1,894 mf	1,896 mf	—	—	—
1,880 f	1,880 f	—	—	—
1,853 mf	1,855 mf	—	—	—
1,837 mf	1,837 mf	—	—	—
1,789 mf	1,784 mf	—	—	—
1,763 mF	1,763 mF	—	—	—
1,717 m	1,714 m	—	—	—

Le calcul d'erreur montre que cette formule peut encore s'écrire, sous la forme :



Gisements. Associations.

La vandendriesschéite est un minéral assez rare, de la zone de proche oxydation de la pechblende. Dans l'échantillon n° 4413, MCB, Shinkolobwé, Katanga, elle est associée à la fourmariérite et à la schoepite.

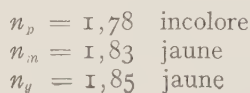
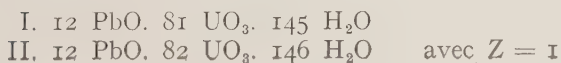
Quelques cristaux contiennent en inclusion de fines aiguilles de curite, d'autres, plus nombreux, de rutherfordite $\text{CO}_3 \text{UO}_2$. La vandendriesschéite s'est donc formée postérieurement à ces deux minéraux, mais elle semble, par contre, antérieure à la schoepite.

Nous l'avons récemment déterminée dans le gisement des Bois-Noirs (Loire) où elle se présente en enduits orangés, ou en très petits cristaux dont la plus grande dimension n'excède pas 0,1 mm. De forme parallélépipédique, ils présentent un clivage basal (001) parfait, limité par les faces (100) et (010). Biaxe négatif, angle des axes moyen, allongement positif, extinction droite.

pour les deux analyses de la vandendriesschéite, est le suivant :

	I	II
UO ₃	81	82
PbO.	12	12
H ₂ O.	145	146

On est donc conduit à écrire la formule chimique :



Le minéral se déshydrate sous l'action de la chaleur et devient pratiquement uniaxe négatif. La vandendriesschéite des Bois-Noirs est associée à l'uranotile α et se trouve toujours étroitement liée aux brèches siliceuses contenant la pechblende dans ce gisement.

On la rencontre enfin, avec les minéraux de la pechblende du Grand Lac de l'Ours (Canada) tels que la wölsendorfite et la schoepite.

MINÉRAL N'AYANT PU ÊTRE OBTENU ARTIFICIELLEMENT.

RICHÉTITE. U, Pb, H₂O.

Ce minéral très rare, puisque deux échantillons seulement en étaient connus, a été signalé par J. V. Faes en 1947. Un spécimen provenant de Shinkolobwé, Katanga (n° 121 M, LMSP) que nous avons examiné, montre en plus de la becquerelite et de l'uranotile, de petits cristaux de couleur noirâtre très plats, avec un bon clivage suivant le plan d'aplatissement. Le diagramme de poudre n'a décelé d'identité avec aucun autre minéral d'uranium.

L'étude optique montre que les cristaux sont très fréquemment maclés suivant un plan perpendiculaire à l'aplatissement (fig. 25). Ils sont,

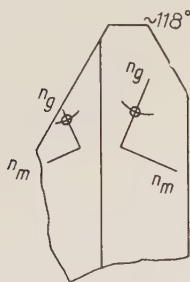


FIG. 25.
Cristal de richétite.

de plus, souvent accolés suivant le plan d'aplatissement avec une légère désorientation, ce qui rend impossible la détermination de la maille aux rayons X.

Les propriétés optiques, déterminées sur de très petits fragments du minéral, sont les suivantes :

biaxe négatif 2 V grand

$n_g = 1,98$ verdâtre

$n_m = 1,99$ verdâtre

n_p , non mesuré, jaune très pâle.

La biréfringence est donc très faible entre n_g et n_m , ce que signalait déjà J. F. Vaes en 1947.

L'extinction oblique prouve que la richétite possède au plus une symétrie monoclinique.

Étude microchimique qualitative.

Nous avons pu déceler la présence des éléments métalliques suivants : uranium et plomb.

Toutes ces propriétés correspondent à celles données par J. F. Vaes pour la richétite. Il semble donc que la validité de cette espèce puisse être confirmée.

Gisements. Associations.

La richétite n'a été rencontrée que dans le gisement de Shinkolobwé (Katanga). L'échantillon que nous possédons est constitué d'un fragment d'uraninite au contact duquel on trouve la becquerelite, la masuyite, l'uranotile et la richétite, ce dernier minéral s'étant formé avant les autres oxydes d'uranium hydratés secondaires.

2) RÉACTIONS DE L'ION URANYLE AVEC LE PLOMB A 180°

Nous avons étudié la précipitation d'oxydes d'uranium et de plomb hydratés à partir de solutions d'acétate d'uranyle et d'acétate de plomb, ou d'acétate d'uranyle et de nitrate de plomb, maintenues en tube scellé pendant 24 heures à 180°.

En faisant varier le rapport U/Pb, on obtient d'abord :

— pour $U/Pb = 1$, le composé $Pb U_2O_7 \cdot x H_2O$ ($x < 2$), que nous avons rencontré lors de notre étude à l'ébullition. Le diagramme de Debye-Scherrer montre que la maille est légèrement plus petite que celle du produit préparé à 100°. Nous avons d'ailleurs montré que $Pb U_2O_7$ conservait sa structure jusqu'à complète déshydratation, ce qui se justifie présentement ;

— à partir de $U/Pb = 3$, il précipite une nouvelle phase de formule $2 PbO \cdot 5 UO_3 \cdot 3 H_2O$. Il est possible de l'obtenir en cristaux, si l'on ajoute du nitrate de plomb à la solution d'acétate d'uranyle. Il devient alors impossible, même si $U/Pb = 1$, d'obtenir le composé $Pb U_2O_7 \cdot x H_2O$ et le rendement de la réaction est beaucoup plus faible.



Le produit obtenu à partir d'une solution d'acétate d'uranyle et de nitrate de plomb se présente apparemment en monocristaux aplatis rouge carmin à contour pseudo-hexagonal. La densité mesurée sur 258 mg de cristaux est $d_{\text{mes}} = 7,25 \pm 0,07$. En réalité, ils sont polysynthétiques et ne permettent pas une étude radiocristallographique.

TABLEAU IX.

Diagrammes de poudres. d en Å.*Rayonnement : Cu K α .*

- I. Richétite, n° 121 M (L. M. S. P.).
 II. 2 PbO. 5 UO₃. 3 H₂O.

I		II	
10,15	f	6,30	F
7,14	FF	4,38	m
5,99	f	3,97	mf
5,81	f	3,68	mF
5,22	ff	3,50	FF
4,32	f	3,23	F
3,92	f d	3,14	mF
3,56	F.FF	2,92	mF
3,48	F.FF	2,62	m
3,13	FF	2,58	m
3,03	ff	2,50	mf
2,91	ff	2,10	mF
2,84	ff	2,02	f
2,75	ff	1,988	f
2,69	f	1,930	mF
2,62	F	1,899	mF
2,49	mF	1,861	f
2,37	m	1,802	mf
2,27	m	1,741	mf d
2,01	mF	1,636	mf
1,963	mF	1,604	f
1,936	m	1,574	ff
1,782	m	1,502	mf
1,748	mF		
1,690	m		
1,587	mf		
1,563	mf		
1,535	f		
1,469	f		
1,401	ff		
1,382	mf		
1,353	f		

Étude chimique.*a) Étude de la déshydratation.*

La courbe de thermobalance, effectuée avec le produit en poudre, obtenu pour la première

méthode, montre l'élimination totale de l'eau de constitution à 450°, perte qui s'effectue en une seule fois.

b) Composition chimique.

L'analyse effectuée sur 258 mg de cristaux obtenus par la deuxième méthode donne les résultats suivants :

H ₂ O.	3,03
PbO.	23,19
UO ₃	72,69
	98,91

Ce qui conduit à la formule chimique :



ou encore $2 \text{ PbO. } 5 \text{ UO}_3. 3 \text{ H}_2\text{O.}$

Le diagramme de Debye-Scherrer possède de grandes similitudes avec celui de la curite et il est possible qu'il existe une parenté structurale entre ces deux corps.

CHAPITRE VI

PRÉCIPITATION
D'OXYDES DOUBLES D'URANIUM
ET DE BISMUTH
URANOSPHÉRITE. UO₄Bi (OH)

L'uranosphérite est le premier minéral décrit dans le groupe des oxydes d'uranium hydratés (Weisbach, 1873).

Fort peu d'études ont été consacrées à ce minéral depuis sa description originale, car c'est une espèce très rare qui n'a jamais été rencontrée en bons cristaux. C'est pour cette raison que nous avons essayé d'obtenir l'uranosphérite par voie artificielle, d'une part, pour déterminer ses constantes cristallographiques, d'autre part, pour vérifier l'exactitude de la formule chimique proposée jusque-là.

Mode opératoire.

Nous avons opéré soit à 180° en tube scellé, soit à l'ébullition.

1) Chauffer à 180° en tube scellé pendant 24 heures une solution aqueuse d'acétate d'uranyle et de sulfate de bismuth. On obtient un mélange hétérogène contenant du sulfate de bismuth non combiné, de petits nodules cristallins

rouge brique, que nous n'étudions pas ici et des cristaux jaunes bien formés, de dimensions voisines de 1/10 de millimètre. Le diagramme de poudre de ces cristaux jaunes est identique à celui de l'uranosphérite type de Weisser-Hirsch.

2) En opérant à 100° avec les mêmes constituants, on obtient alors une poudre jaune homogène, ayant même diagramme que l'uranosphérite, mais contenant cependant une faible proportion de sulfate de bismuth non combiné qu'il est impossible de séparer.

Dans ces deux méthodes, le pH de la solution est voisin de 2,5, c'est-à-dire, qu'il est sensiblement plus bas que le pH des solutions précipitant les autres oxydes d'uranium généralement compris entre 4 et 5.

ÉTUDE DE L'URANOSPHERITE ARTIFICIELLE.

Les méthodes de synthèse de l'uranosphérite nous ont permis de lever définitivement les incertitudes concernant la composition chimique et de préciser la grandeur des paramètres de la maille.

Propriétés physiques.

L'uranosphérite artificielle préparée à 100° se présente en poudre jaune clair de densité $d = 7,16 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$. Elle est obtenue, en tube scellé à 180°, sous la forme de cristaux de 1/10 de millimètre. Ceux-ci sont monocliniques, pseudo-orthorhombiques, avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,65 \pm 0,04 \text{ \AA} & \beta &= 93^\circ \pm 1^\circ \\ b &= 7,78 \pm 0,04 & V &= 448 \text{ \AA}^3 \\ c &= 7,53 \pm 0,04 \end{aligned}$$

Les cristaux artificiels d'uranosphérite sont allongés suivant [010] et aplatis suivant (101). Clivage (101) (fig. 26). La densité mesurée par

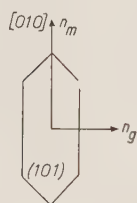


FIG. 26. — Cristal d'uranosphérite artificielle.

la méthode hydrostatique, sur 100 mg de cristaux triés sous la loupe binoculaire est $d = 7,69 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$.

Les propriétés optiques sont les suivantes : biaxe positif, 2 V très grand, voisin de 80°, extinction droite, allongement négatif légèrement pléochroïque. n_z , n'a pu être mesuré, $n_m = 2,13$ jaune clair ; $n_g = 2,15$ jaune.

Étude chimique.

a) Étude de la déshydratation.

La courbe thermopondérale, effectuée sur l'uranosphérite artificielle obtenue à l'ébullition, montre l'élimination totale de l'eau de constitution à 530° (fig. 27).

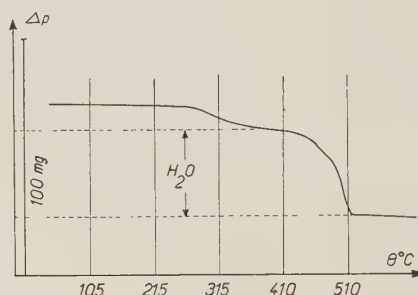


FIG. 27. — Courbe thermopondérale de l'uranosphérite artificielle. Prise : 1018 mg. Vitesse de chauffe : 100°/h.

b) Analyses chimiques.

Nous avons soumis à l'analyse les produits artificiels obtenus par les deux méthodes :

- I. Uranosphérite de synthèse préparée à 180°.
Prise : 98 mg.
- II. Uranosphérite de synthèse préparée à 100°.
Prise : 280 mg.
- III. II. après déduction du sulfate de bismuth et calcul à 100.

	I	II	III
H ₂ O.	1,86	2,92	2,99
SO ₃	»	0,78	»
Bi ₂ O ₃	43,14	43,41	42,92
UO ₃	54,62	52,80	54,09
	<u>99,62</u>	<u>99,91</u>	<u>100,00</u>

Ce qui conduit aux formules chimiques suivantes :

- I. Bi₂O₃. 2,06 UO₃. 1,45 H₂O
- II. Bi₂O₃. 2,05 UO₃. 1,80 H₂O

La courbe thermopondérale montre que la totalité de l'eau contenue dans le produit obtenu à 100° (fig. 27) s'élimine en deux fois :

— une fraction de molécule d'eau, dont la présence est vraisemblablement due au sulfate de bismuth non combiné, entre 180° et 390° ;

— une molécule d'eau de 390° à 530°.

En tenant compte du fait qu'à 390°, les molécules d'eau sont des hydroxyles, il nous est permis d'écrire la formule de l'uranosphérite de la manière suivante :



ÉTUDE DE L'URANOSPHERITE NATURELLE.

Étant donnée la très mauvaise qualité des cristaux d'uranosphérite que nous possédions, il nous a été impossible de déterminer les paramètres de la maille sur des échantillons naturels.

Les propriétés optiques sont les suivantes : biaxe positif avec un angle $2V$ très grand. $n_m = 2,03$; $n_g = 2,07$; n_p n'a pu être mesuré.

La densité, mesurée par la méthode hydrostatique, sur 120 mg, est $d = 6,89 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

Étude chimique.

Nous avons déterminé la composition chimique sur 170 mg d'un échantillon d'uranosphérite provenant de Weisser Hirsch (Saxe) conser-

vé dans la collection de l'École des Mines de Paris. Les résultats sont les suivants :

H ₂ O.	3,59
Bi ₂ O ₃	43,46
UO ₃	52,62
	99,67

Ce qui conduit à la formule chimique suivante :



Ce résultat confirme en partie celui obtenu par Winkler en 1873, qui trouve bien un rapport U/Bi = 1, mais un état d'hydratation différent, voisin de 3 molécules d'eau.

Comparaison entre l'uranosphérite artificielle et l'uranosphérite naturelle.

D'après les travaux ci-dessus, on est conduit aux résultats exposés dans le tableau X.

Si l'on excepte l'uranosphérite artificielle, préparée à 100°, dont la pureté n'est pas définie, on constate qu'il existe quelques divergences entre l'uranosphérite naturelle et l'uranosphérite artificielle, obtenue en très bons cristaux à 180°.

L'uranosphérite naturelle semble contenir deux molécules d'eau par formule chimique, alors que l'uranosphérite artificielle n'en possède qu'une seule. L'examen du tableau XI ci-après montre que cet excès d'hydratation n'est pas

TABEAU X.

Propriétés comparatives de l'uranosphérite naturelle et artificielle.

	URANOSPHERITE NATURELLE Bi ₂ O ₃ · 2 UO ₃ · 2 H ₂ O		URANOSPHERITE ARTIFICIELLE Bi ₂ O ₃ · 2 UO ₃ · H ₂ O	
			préparée à 180°	préparée à 100°
Propriétés optiques.	$\left\{ \begin{array}{l} n_p \\ n_m \\ n_g \end{array} \right.$	— 2,03 2,07	— 2,13 2,15	
	Densité.	6,89	7,69	7,16
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Bi}_2\text{O}_3 \\ \text{UO}_3 \end{array} \right.$	3,59 43,46 52,62	1,86 43,14 54,62	2,99 42,92 54,09
Diagrammes de poudres.	rigoureusement identiques			

imputable à l'eau d'adsorption. En effet, la perte totale s'effectue en même temps que celle de l'eau de constitution de l'uranosphérite artificielle (fig. 27).

TABLEAU XI.

**Perte de poids d'éléments volatils
en fonction de la température
dans l'uranosphérite de Weisser Hirsch.**

° C	% PERTE
—	—
20	0
60	0,06
100	0,16
140	0,25
180	0,27
220	0,35
260	0,52
300	0,66
340	0,74
380	0,99
420	1,80
460	3,40
500	3,59
540	3,59

Il faudrait donc conclure que la formule chimique de l'uranosphérite naturelle doit être : $U_2O_7Bi_2(OH)_4$. Ceci rendrait compte des valeurs plus faibles des indices et de la densité. On devrait alors constater dans la phase la plus hydratée, une légère dilatation de la maille.

Des mesures très précises effectuées au diffractomètre à compteur ont montré qu'il n'en était rien : les deux mailles ont rigoureusement le même volume.

On en déduit qu'une fraction de la perte s'effectuant vers 400° n'est pas provoquée par une élimination d'eau, qui étant constitutive à cette température, devrait modifier les paramètres cristallins.

On est donc conduit à admettre la présence d'une impureté non dosée, dont l'association au minéral serait extrêmement fine, par exemple d'arsenic dont nous avons pu révéler la présence quasi constante en faible proportion, sur des fragments du minéral exempt d'impuretés visibles.

Gisements. Associations.

L'uranosphérite est un minéral très rare, rencontré seulement dans deux gisements :

— Weisser Hirsch (Saxe) : on la trouve associée avec les arsénates d'uranium, tels que la

walpurkite $(BiO)_4(UO_2)(AsO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ et la métazeunérite $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 6-8 H_2O$.

— Kersegalec, près Lignol (Morbihan) : elle accompagne alors la pechblende, la wölsendorfite et la renardite $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 7 H_2O$.

TABLEAU XII.

Diagrammes de poudres. d en Å.

Rayonnement : Cu K α .

I. Uranosphérite, Weisser Hirsch.

II. Uranosphérite artificielle.

I		II	
5,45	ff	5,45	ff
5,17	F.FF	5,17	F.FF
4,45	ff	4,45	ff
4,30	mF	4,30	mF
3,85	F	3,86	F.FF
3,79	mF	3,80	mF
3,43	mF	3,44	F
3,34	m	3,35	m
3,14	F	3,15	F
3,11	FF	3,12	FF
—		3,09	m
3,04	m	3,04	m
3,01	m	3,01	F
2,70	m	2,71	mf
2,57	m	2,58	m
2,50	m	2,51	f d
—		2,43	m
2,35	m	2,36	mf
2,32	mf	2,33	mf
2,29	fff	2,30	ff d
2,15	ff	2,15	f
2,11	mf	2,12	m
2,06	m	2,06	mF
2,01	fff	2,01	mf
1,959	f	1,963	m
1,864	m d	1,863	m d
1,807	mF	1,819	F d
		1,802	

CHAPITRE VII

LES OXYDES D'URANIUM HYDRATÉS DANS LE MILIEU NATUREL

Oxydation de la pechblende.

Il est généralement admis que la pechblende peut s'oxyder de deux manières différentes :

— sous l'influence de la désintégration spontanée de l'uranium. Il y a alors formation de plomb radiogénique et libération d'oxygène qui

se fixe dans le réseau, en oxydant une partie de l'uranium tétravalent en uranium hexavalent ;

— sous l'influence des eaux de circulation oxygénées. On a constaté que la plus grande partie des minéraux uranifères oxydés proviennent d'une altération par les eaux de circulation et on a généralement conclu que celle-ci était produite par les eaux de ruissellement. C'est ce que montrent les travaux profonds de mines d'uranium comme Shinkolobwé ou Margnac II.

Migration de l'uranium.

Très peu mobile lorsqu'il possède la valence 4, l'uranium le devient extrêmement, dès qu'il est hexavalent. Dans le milieu naturel, les deux grandes formes de mouvement de l'uranium hexavalent sont le sulfate d'uranyle et les uranyle-carbonates alcalins, très solubles, et alcalino-terreux. L'acide sulfurique est généralement libéré par l'oxydation des sulfures, pyrite, chalcoppyrite, etc..., associés aux veines de pechblende. Les carbonates sont formés, soit par lessivage des roches granitiques environnantes, soit par dissolution de bancs calcaires, par les eaux de ruissellement chargées en gaz carbonique.

Répartition des minéraux autour de la pechblende.

D'une manière générale, la succession des minéraux secondaires uranifères, à partir d'un noyau de pechblende, est la suivante :

On rencontre d'abord les oxydes d'uranium hydratés, puis les silicates, enfin les phosphates, vers l'extérieur.

Cet ordre n'est pas rigide et peut subir quelques modifications, surtout en ce qui concerne l'ordre de précipitation oxydes-silicates. On peut trouver aussi des phosphates associés à des oxydes d'uranium hydratés (curite et chalcolite à Shinkolobwé). Cependant, dans l'ensemble, l'ordre de dépôt oxydes-phosphates est bien respecté.

Il en résulte que les oxydes d'uranium hydratés sont en rapport étroit avec la pechblende, dont ils représentent un des premiers stades d'altération. Le fait qu'on ne les rencontre pas en association fréquente avec les phosphates, montre que ces minéraux présentent un degré de stabilité limité.

Si l'on prend comme exemples, quelques gisements uranifères, on constate que la présence

d'oxydes d'uranium hydratés est fonction d'un certain nombre de facteurs :

Importance des masses de pechblende : les oxydes sont plus fréquents dans les gisements contenant de grosses masses de pechblende (Shinkolobwé, Margnac II).

Importance de la quantité de sulfures associés : une proportion trop importante de sulfures associés tend à solubiliser tout l'uranium hexavalent (La Faye).

Étant donnée leur instabilité chimique, il est logique de supposer qu'au moment de leur précipitation, le milieu doit être chimiquement peu perturbé et ne comporter d'autres anions que CO_3^{2-} et SO_4^{2-} .

Précipitation des oxydes d'uranium hydratés.

Partant de nos expériences de synthèse et de l'examen de quelques échantillons des minéraux naturels, nous allons tenter d'expliquer la position qu'ils occupent, les uns par rapport aux autres.

Schoepite : Nous avons montré (Chapitre I) que la schoepite n'est pas stable en présence de cations étrangers, comme le calcium, le plomb, le cuivre. Elle doit donc précipiter dans un milieu relativement pur. Nous avons pu vérifier cette hypothèse dans l'expérience suivante :

On met en contact de l'acétate d'uranium et de l'acétate de plomb, dans un tube scellé à 100° pendant une semaine, de telle manière que l'acétate d'uranium soit en excès par rapport à l'acétate de plomb. Il se forme, sur les parois du tube, une auréole zonée dont les différents produits sont répartis de la manière suivante : centre : $\text{Pb U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; zone médiane : vandendriesschéite ; zone externe : schoepite déshydratée. Le milieu a donc réagi pour donner d'abord l'oxyde à fort pourcentage en plomb, puis la vandendriesschéite et enfin la schoepite, ne contenant pas de plomb et formée la dernière.

Sur des échantillons, que nous avons examinés, nous retrouvons le même ordre, ce qui semble confirmer notre hypothèse.

N° 4413 — MCB : fourmariérite, vandendriesschéite, schoepite : la fourmariérite est moulée par la vandendriesschéite et la schoepite recouvre la fourmariérite, ainsi que la vandendriesschéite.

N° 5355 — MCB : uraninite, ianthinite, becquerelite, schoepite : la schoepite entoure parfois

complètement les cristaux de becquerelite qui sont eux-mêmes déposés sur la ianthinite.

N° 121 M — LMSP : uraninite, becquerelite, richétite, schoepite, masuyite : on distingue nettement la schoepite déposée localement sur la becquerelite qui moule les cristaux de richétite.

Becquerelite : Les essais de synthèse, que nous avons effectués, nous ont montré qu'elle pouvait précipiter dans un large intervalle de concentrations U/Ca. Le calcium, contenu dans la becquerelite, est vraisemblablement apporté sous forme de bicarbonate de calcium soluble.

L'abondance du carbonate de calcium dans le gîte de Shinkolobwé explique pourquoi ce minéral est assez répandu. La dispersion de la becquerelite, depuis les parties supérieures, jusque dans les parties profondes, se justifie par sa facile dissolution, dans une eau chargée en CO_2 (chapitre II). Dans les parties inférieures du gisement, elle se dépose sur l'uraninite (n° G, LMSP). Dans les parties altérées, on constate qu'elle se forme avant la schoepite (n° 5355, MCB). Cependant, l'absence de bons échantillons ne nous a pas permis de déterminer sa place par rapport aux oxydes d'uranium et de plomb hydratés.

Dans le gîte de Margnac II, la becquerelite est très rare. Le calcium provient certainement du lessivage des roches granitiques environnantes. L'examen d'un échantillon, contenant becquerelite et uranotile (n° CP. 58, LMSP) montre qu'elle s'est formée après le silicate.

La becquerelite est un minéral mobile. Il est possible, étant donnée sa facile solubilité, qu'elle n'occupe pas toujours le même ordre de précipitation.

Billiétite : Étant données les similitudes de propriétés de la billiétite avec la becquerelite, ses conditions de dépôt sont identiques, mais elle est plus rare, le baryum étant moins abondant que le calcium.

Oxydes d'uranium et de plomb hydratés : le plomb est un élément peu mobile dans la zone d'oxydation des gisements excepté en milieu chloruré. Aussi, l'existence d'oxydes d'uranium et de plomb hydratés est-elle conditionnée par la proportion de plomb contenue dans les pechblendes. Ces minéraux se sont formés sur place. C'est pour cette raison qu'ils sont souvent intimement associés à la pechblende, généralement sous forme de wölsendorfite (Grand Lac de l'Ours, La Faye, Shinkolobwé). La répartition de ces espèces est alors limitée à de fines croûtes à la surface de la pechblende, exception faite

pour le gisement de Shinkolobwé, où l'on constate un remaniement des minéraux plombifères. Ainsi la curite se rencontre avec la chalcophile, à laquelle elle semble contemporaine (n° DB. 59, LMSP). Les oxydes d'uranium et de plomb hydratés, limités à la wölsendorfite dans les autres gisements, avec dans quelques rares cas, présence de vandendriesschéite postérieure (Grand Lac de l'Ours), sont nombreux : curite, fourmariérite, masuyite, richétite, vandendriesschéite. A l'échelle du filon, ces minéraux restent cependant intimement liés à l'uraninite.

L'examen d'échantillons d'oxydes d'uranium et de plomb hydratés mène aux constatations suivantes :

Les oxydes à pourcentage élevé en plomb (wölsendorfite, curite, fourmariérite) se sont déposés avant la vandendriesschéite (n° 4413 — MCB, F 12 — LMSP).

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans l'essai de synthèse cité plus haut, et semblent montrer qu'il y a eu remaniement de ces minéraux, avec passage en solution.

Uranosphérite : Comme le montre son association avec les minéraux uranifères arséniatés, tels que la zeunérite et la walpurgite, auxquels elle est postérieure, il est vraisemblable que l'uranosphérite a dû précipiter dans des conditions sensiblement différentes de celles des autres oxydes d'uranium hydratés. Nos essais de synthèse ont montré qu'elle pouvait être obtenue à un pH très acide (2,5). Ce mode de précipitation peut expliquer son type d'association.

CONCLUSION.

Dans ce travail nous avons essayé d'obtenir artificiellement des oxydes d'uranium hydratés afin de préciser certaines propriétés mal étudiées des minéraux naturels correspondants.

Par réaction de solutions aqueuses contenant de l'acétate d'uranyle et des acétates de calcium, strontium, baryum, plomb, ou du sulfate de bismuth, nous avons réussi à reproduire facilement la plupart des oxydes d'uranium hydratés naturels à un pH voisin de 4,5, excepté pour les composés de l'uranium et du bismuth, où celui-ci était plus faible (2,5).

Ainsi, nous avons obtenu la *becquerelite* $\text{Ca U}_6 \text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ et montré que ce minéral contenait le calcium comme élément constitutif, expliquant l'isotypie avec la billiétite.

L'étude de la combinaison de l'uranium avec le strontium nous a permis de signaler un nou-

veau minéral, oxyde d'uranium, de strontium et de calcium hydraté, dont nous avons déterminé les propriétés physiques fondamentales.

La *billiérite* $\text{Ba U}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a été précipitée artificiellement par réaction de l'acétate d'uranyle et de l'acétate de baryum.

Parmi les oxydes d'uranium et de plomb hydratés nous avons pu obtenir, à partir de solutions d'acétate d'uranyle et d'acétate de plomb, en proportions décroissantes :

— $\text{Pb U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, rattaché à la *wölsendorfité* ($\text{Pb, Ca U}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, espèce minérale nouvelle, représentative de la plupart des gisements uranifères altérés contenant du plomb et confondue avec la fourmariérite ou la curite ;

— $3 \text{PbO} \cdot 8 \text{UO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Ce produit artificiel possède un diagramme de poudre très voisin de celui fourni par la masuyite, minéral dont la rareté ne nous a pas permis de préciser de nouvelles propriétés. La transformation de ce composé nous a conduit à la *curite* $3 \text{PbO} \cdot 8 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dont l'étude chimique a été reprise ;

— la *fourmariérite* $\text{PbO} \cdot 4 \text{UO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dont nous avons complété l'étude cristallographique ;

— la *vandendriesschéite* $\text{PbO} \cdot 7 \text{UO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ pour laquelle nous avons donné les propriétés cristallographiques et chimiques.

Par réaction d'une solution d'acétate d'uranyle sur du sulfate de bismuth à $\text{pH } 2,5$ nous avons obtenu l'*uranosphérinite* $\text{UO}_4 \cdot \text{Bi}(\text{OH})$. Ce minéral rare était jusqu'à présent très mal connu. L'obtention de cristaux artificiels nous a permis de déterminer ses paramètres cristallins et sa composition chimique.

En définitive, excepté la schoepite, il ressort que les oxydes d'uranium hydratés sont des oxydes doubles contenant calcium, strontium, baryum, plomb ou bismuth.

L'examen d'échantillons typiques contenant des oxydes d'uranium hydratés nous a conduit à signaler de nouveaux gisements pour certaines espèces (becquerelite, wölsendorfité, vandendriesschéite) et leur étude nous a permis, en relation avec les expériences de synthèse, de dégager quelques idées sur leur mode de formation et de filiation.

Nous avons montré que la schoepite précipite dans un milieu chimiquement peu perturbé, ce qui est vérifié pour les quelques échantillons étudiés, où elle se dépose postérieurement aux autres minéraux de son groupe.

La becquerelite, soluble dans une solution bicarbonatée, conférant à ce minéral une grande mobilité, peut se trouver associée soit à des minéraux de la zone altérée, soit à la pechblende en profondeur.

Parmi les oxydes doubles d'uranium et de plomb, la vandendriesschéite, minéral faiblement plombifère, se dépose postérieurement aux oxydes comme la wölsendorfité, la curite ou la fourmariérite.

Enfin, les conditions de précipitation (pH acide) de l'uranosphérinite ainsi que son association aux arséniates uranifères montre le caractère spécial de ce minéral.

Un des caractères les plus marqués de tous ces minéraux est leur liaison quasi constante avec la pechblende.

BIBLIOGRAPHIE

- BIGNAND, C. (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 1.
- BILLIET, V. et JONG, W. F. DE (1935). — *Natuurwetensch.*, T., Belg., 17, 157.
- BRASSEUR, H. (1941). — *Bull. Soc. r. Sci.*, Liège, 10, 369.
- BRASSEUR, H. (1946). — *Bull. Soc. r. Sci.*, Liège, 15, n° 12, 523.
- BRASSEUR, H. (1949). — *Bull. Cl. Sci. Acad. r. Belg.*, série 5, 35, nos 8-9, 793.
- BRASSEUR, H. (1950). — *Bull. Soc. r. Sci.*, Liège, 19, n° 5, 239.
- BUTTGEBACH, H. (1923-24). — *Ann. Soc. géol. Belg.*, 47, C 41.
- CHERVET, J. et BRANCHE, G. (1956). — Contribution à l'étude des minéraux secondaires d'uranium français, C. E. A. rapport n° 518.
- DAWSON, J. K., WAIT, E., ALCOCK, K. et CHILTON, D. R. (1956). — *J. chem. Soc.*, G. B., 3531.
- DERRIKS, J. J. et VAES, J. F. (1955). — *Proc. internation. conf. Genève*, août, 6, 94 et 641.
- DUVAL, C. (1953). — *Inorganic thermogravimetric analysis*, Elsevier publishing, Amsterdam.
- EBELMEN, M. (1842). — *Ann. Chim. Phys.*, Fr., 3^e série, 5, 189.
- FRONDEL, C., RISKA, D. et FRONDEL, J. W. (1956). — *Geol. Surv. Bull.*, U. S. A., n° 1036-G.
- FRONDEL, J. W. et CUTTITA, F. (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 1019.
- GRUNER, J. W. (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, nos 3-4, 342.
- GUILLEMIN, C. (1953). — Microanalyse qualitative appliquée à la détermination des espèces minérales. Public. B. R. G. M., n° 13.
- GUILLEMIN, C. et PIERROT, R. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 182.
- GUILLEMIN, C. et PROTAS, J. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 80.

- HILLEBRAND, W. F. et LUNDELL, G. E. F. (1953). — Applied inorganic analysis, J. Wiley, New York.
- KATZ et RABINOWITZ (1951). — The chemistry of uranium, Part I, série VIII-5, Mac Graw-Hill Book, New York.
- LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1934). — The microscopic determination of the nonopaque minerals. *Geol. Surv. Bull.*, U. S. A., n° 848.
- LEBEAU, P. (1912). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 154, 1808.
- LINDGREN, W. (1933). — Mineral deposits, Mac Graw-Hill Book, New York.
- MELON, J. (1923-24). — *Ann. Soc. géol. Belg.*, 47, B 200.
- MILLER, L. J. (1958). — *Econ. Geol.*, U. S. A., 53, n° 5, 521.
- PALACHE, C. (1934). — *Amer. Mineral.*, 19, 309.
- PALACHE, C. et BERMAN, H. (1933). — *Amer. Mineral.*, 18, 20.
- PALACHE, C., BERMAN, H. et FRONDEL, C. (1944). — The system of Mineralogy, 7^e édition, 1, J. Wiley, New York.
- PHAIR, G. et LEVINE, H. (1953). — *Econ. Geol.*, U. S. A., 48, 358.
- PROTAS, J. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 350.
- PROTAS, J. (1957, a). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 91.
- PROTAS, J. (1957, b). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 2942.
- SCHOEP, A. (1921). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 173, 1186.
- SCHOEP, A. (1922). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 174, 1240.
- SCHOEP, A. (1930). — *Ann. Mus. Congo belg. (Minér.)*, 1, fasc. 2.
- SCHOEP, A. (1932). — *Ann. Mus. Congo belg.*, série 1, 1, fasc. 3, 5.
- SCHOEP, A. et SCHOLZ, A. (1931). — *Bull. Soc. géol. Belg.*, 41, 71.
- SCHOEP, A. et STRADIOT, S. (1947). — *Amer. Mineral.*, 32, 344.
- SCHOEP, A. et STRADIOT, S. (1948). — *Amer. Mineral.*, 33, nos 7-8, 503.
- SHCHERBINA, V. V. (1957). — *Geokhimiya*, S.S.S.R., n° 6, 493.
- STRUNZ, H. (1957). — Mineralogische Tabellen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K. G., Leipzig.
- THOREAU, J. (1948). — *Bull. Soc. géol. Belg.*, 71, nos 1-4, B 76.
- THOREAU, J. et TRIEU DE TERDONCK, R. DU (1933). — *Mém. Inst. r. colonial belg.*, Sect. sci. nat., série 4, 2, 3.
- UNGEMACH, H. (1929). — *Ann. Soc. géol. Belg.*, 52, C 75.
- VAES, J. F. (1947). — *Ann. Soc. géol. Belg.*, 70, n° 6, B 212.
- VAES, J. F. (1949). — *Ann. Soc. géol. Belg.*, 72, n° 7, B 237.
- VAES, J. F. et GUILLEMIN, C. (1958). — Minéraux d'uranium du Haut Katanga, Edition « Les amis du Musée royal du Congo belge », Tervuren, Belgique.
- WALKER, T. L. (1923). — *Amer. Mineral.*, 8, 67.
- WEISBACH (1873). — *Jahrb. Minér.*, Dtsch., 315.
- WINKLER (1873). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 7, 5.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne avec l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique, et subventionné en partie par le Commissariat à l'Énergie Atomique, que je remercie ici.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. le Professeur J. WYART qui m'a accueilli dans ce Laboratoire et qui n'a cessé de porter un grand intérêt à mon travail.

Je tiens à remercier,

particulièrement M. C. GUILLEMIN dont les conseils précieux et la grande connaissance des minéraux uranifères m'ont été très profitables ;

M. L. S. CAHEN, Directeur du Musée Royal du Congo belge à Tervuren, Belgique, qui m'a autorisé à prélever des échantillons dans la collection du Musée ;

MM. A. J. ROSE et J. MERING pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	239
CHAPITRE I. — Précipitation d'oxydes d'uranium hydratés en milieu aqueux pur.....	241
Schoepite $U_4O_9(OH)_6 \cdot 5 H_2O$	242
$UO_2(OH)_2$	244
$UO_3 \cdot 0,9 H_2O$	245
CHAPITRE II. — Précipitation d'oxydes doubles d'uranium et de calcium hydratés.....	245
Becquerelite. $CaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8 H_2O$	246
CHAPITRE III. — Précipitation d'oxydes doubles d'uranium et de strontium hydratés.....	249
$2 SrO \cdot 7 UO_3 \cdot 10 H_2O$	249
$SrO \cdot 6 UO_3 \cdot 10 H_2O$	249
Minéraux du groupe des oxydes d'uranium hydratés contenant du strontium.....	250
CHAPITRE IV. — Précipitation d'oxydes doubles d'uranium et de baryum hydratés.....	252
$BaO \cdot 3 UO_3 \cdot 5 H_2O$	252
Billiétite. $BaU_6O_{16}(OH)_6 \cdot 8 H_2O$	252
CHAPITRE V. — Précipitation d'oxydes doubles d'uranium et de plomb hydratés.....	254
Réactions de l'ion uranyle avec le plomb à 100°.....	255
$PbU_2O_7 \cdot 2 H_2O$	255
Wölsendorfite. $(Pb, Ca)U_2O_7 \cdot 2 H_2O$	256
« Curite hydratée ». $3 PbO \cdot 8 UO_3 \cdot 10 H_2O$	257
Curite. $3 PbO \cdot 8 UO_3 \cdot 5 H_2O$	258
Fourmariérite. $PbO \cdot 4 UO_3 \cdot 5 H_2O$	260
Vandendriesschéite. $PbO \cdot 7 UO_3 \cdot 12 H_2O$	262
Richétite. U, Pb, H_2O	264
Réaction de l'ion uranyle avec le plomb à 180°.....	264
$2 PbO \cdot 5 UO_3 \cdot 3 H_2O$	265
CHAPITRE VI. — Précipitation d'oxydes doubles d'uranium et de bismuth hydratés.....	265
Uranosphérite. $UO_4Bi(OH)$	265
CHAPITRE VII. — Les oxydes d'uranium hydratés dans le milieu naturel.....	268
CONCLUSION.....	270
BIBLIOGRAPHIE.....	271

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

L'état métamicté.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 avril 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PÈRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

